

Chem.

431

Die Hauptthatsachen
der Chemie

von

Erich Harnack

2. Auflage

Leopold Voss in Hamburg

Chem. 431

2,50

✓

oo

Die
Hauptthatsachen der Chemie.

Für das Bedürfnis des Mediziners,

sowie als

Leitfaden für den Unterricht

zusammengestellt von

Erich Harnack,

o. ö. Professor der Pharmakologie und medicin. Chemie an der Universität Halle.

Zweite, neu bearbeitete Auflage.

Hamburg und Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

1897.

9a/50/566



Alle Rechte vorbehalten.

Die erste Auflage erschien 1887.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die erste Auflage meiner „Hauptthatsachen der Chemie“, von der auch Übersetzungen ins Italienische und Russische erschienen sind, wurde trotz der mir wohlbekannten Mängel, welche dem ersten Versuch anhafteten, von seiten der Kritik freundlich beurteilt. Ein zusammenfassendes Werk über Chemie aber veraltet heutzutage rasch. Die gewaltigen Fortschritte, die auf allen Gebieten der chemischen Forschung zu verzeichnen sind, machten eine durchgreifende Neubearbeitung erforderlich, zu der ich mich, durch anderweitige Berufspflichten in Anspruch genommen, nur zögernd entschliessen konnte. Ist nun auch der Umfang des Buches gegenüber der ersten Auflage ungefähr verdoppelt worden, so sind doch Zweck und Plan der Ausführung unverändert geblieben. Es lag nie in meiner Absicht, etwa einen Auszug aus dem gesamten Stoff zu geben und mit den sogenannten Repetitorien der Chemie zu konkurrieren. Mein Ziel bestand vielmehr darin, die chemischen Fundamentalbegriffe dem Studierenden der Medizin als unverlierbares Eigentum zu übermitteln.

Es sieht vielfach noch übel aus mit der chemischen Bildung der Mediziner, und ich halte gegenüber dem

schrakenlosen Anwachsen des chemischen Detailstoffes eine Reform im Unterricht, wie in der Handhabung des Examens für dringend geboten. Der Lehrer der medizinischen Chemie hat am meisten Gelegenheit zu erfahren, was den Mediziner, die die ärztliche Vorprüfung bereits bestanden haben, oftmals noch fehlt. Unterricht und Prüfung sollten durchaus theoretisch und praktisch zugleich sein, wie es z. B. auf der früheren deutschen Universität Dorpat längst schon und mit bestem Erfolge durchgeführt war. Im Unterricht müssen vor allem die Fundamente und nicht zu viel chemischer Detailstoff gelehrt werden. Es ist meines Erachtens verkehrt, den Mediziner zu veranlassen, dasselbe Hauptkolleg über Chemie, namentlich den organischen Teil, anzuhören, was zugleich für Chemiker u. a. gehalten wird. Da hört er oft wochenlang nur über Anilinfarben reden. Die Chemie, besonders die organische, müsste für Mediziner besonders gelesen, ausserdem aber die Teilnahme an qualitativ-chemischen Übungen ebenso obligatorisch gemacht werden, wie der Besuch des Präpariersaales.

Gerade im Hinblick auf die praktisch-chemischen Arbeiten habe ich das vorliegende Buch durch die Zusammenstellung der analytischen Reaktionen zu erweitern und brauchbarer zu machen gesucht. Bei diesem Teil der Arbeit bin ich durch meine früheren Assistenten, die Chemiker A. Wolkowicz und Dr. R. Freyer, in dankenswerter Weise unterstützt worden. Die vortrefflichen „Tabellen zur qualitativen Analyse“ von Treadwell und V. Meyer sind uns dabei besonders nützlich gewesen, doch habe ich auch eigene Erfahrungen mit verwertet, die ich in den letzten Jahren bei der Leitung qualitativ-

chemischer Übungsarbeiten der Mediziner zu sammeln Gelegenheit hatte.

Wenn in meinem Buche auch mehr von den Gruppenmerkmalen chemischer Verbindungen als von den Eigenschaften der einzelnen Körper die Rede ist, so bin ich doch bemüht gewesen, auf einzelne Substanzen, welche physiologisches oder medizinisches Interesse bieten, die Aufmerksamkeit zu lenken, um so dem Anfänger bereits die Bedeutung der Chemie für Biologie und praktische Medizin vor Augen zu stellen.

Den Anfänger im medizinischen Studium aber möchte ich dringend ersuchen, sich von anfang an dessen bewusst zu werden, dass der praktische Arzt ohne chemische Kenntnisse in seiner Thätigkeit am Krankenbett oder in der Gesundheitspflege wie ein einarmiger zu betrachten ist. Selbst die vorherrschend mit dem Mikroskop arbeitenden Disziplinen, die man heutzutage als die Schosskinder der Biologie und Medizin bezeichnen kann, die Entwicklungsmechanik und die Bakteriologie, können zu endgültig befriedigenden Ergebnissen nur mit Zuhilfenahme chemischer Forschungsmethoden gelangen. Über zahllose Vorgänge, die wir als solche nicht sehen, sondern lediglich in ihren Resultaten zu erkennen vermögen, kann allein die chemische Untersuchung Aufschluss gewähren: das gilt vor allem von Vorgängen in lebenden Substraten.

Der junge Mediziner muss daher durchaus während der ersten Semester dem Studium der Chemie genügende Zeit und Sorgfalt widmen, und es ist sehr wünschenswert, dass dafür schon der Gymnasialunterricht die nötige Grundlage schaffe: was in den ersten Studiensemestern versäumt worden, ist später, wo ganz andere Aufgaben des Medi-

ziners harren, kaum mehr nachzuholen. Wie vielen ist zu der Zeit, wo sie an die Arzneimittel herankommen, jeder chemische Begriff nur ein leerer Schall!

Dass meine kleine Arbeit an ihrem bescheidenen Teile auch fernerhin mithelfen möge, dem Mediziner das chemische Studium zu erleichtern, das ist mein aufrichtiger Wunsch. Bei der stetig wachsenden Ausdehnung des ungeheuren Stoffs läuft man Gefahr, sich durch die Fülle der Einzelheiten verwirren zu lassen und zu verzagen, darum thut es not, das Labyrinth an der Hand eines leitenden Ariadnefadens zu betreten und zu durchwandern.

Von kürzeren Bearbeitungen des gesamten Stoffs der Chemie sei den Medizinern namentlich das bekannte Lehrbuch von Roscoe und Schorlemmer, sowie die vortreffliche Bearbeitung der organischen Chemie von Bernthsen empfohlen, wobei ich jedoch zahlreichen anderen, nicht minder empfehlenswerten Leistungen keineswegs zu nahe treten will.

Halle a. S., im Juli 1897.

Dr. E. Harnack.

Inhaltsverzeichnis.

A. Allgemeiner Teil.

	Seite		Seite
Atomistisch - mechanische Theorie	2	1. Verbindung von Elementen mit Elementen	18
Atom und Molekül	3	2. Verbindung von Elementen mit zusammengesetzten Körpern . .	19
Atomgewicht und Molekulargewicht	4	3. Vereinigung zusammengesetzter Körper . .	20
Volumgewicht	6	Zersetzung, Wechselzer-	
Chemische Formeln	7	setzung	20
Wertigkeit der Atome (Valenzen)	8	Bedeutung des Wassers, Theorie der Lösung . .	21
Gesättigte und ungesättigte Verbindungen	9	Theorie der Niederschläge, Fällungsanalyse	22
Äquivalentgewicht	9	Molekuläre Verbindungen, Lösungen	24
Substitution, Isomerie	10	Osmose	25
Chemische Affinität	11	Krystallwasser, Quellung .	26
Veranlassung chemischer Bewegungsvorgänge	12		
Katalytische Prozesse	12	Übersicht der wichtigsten Elemente	27
Wärme, Licht, Elektrizität	13	Metalle und Metalloide . .	28
Stromleiter	14	Elektrische Spannungsreihe	29
Elektrolyte und Ionen	15		
Entstehung atomistischer Verbindungen:	17		

B. Anorganischer Teil.

Oxydation und Reduktion	31	Die Schwefelmetalle	46
Oxydations- und Reduktionsmittel	33	Die Bildung der Salze . .	48
Die Säuren, Anhydride und Sauerstoffsäuren	34	Die Salze	50
Wasserstoffsäuren	37	Die Wasserstoffverbindungen	58
Die Basen	40	Die explosiven Verbindungen	60
1. Metalle der Alkalien . .	41		
2. Metalle der Erdalkalien	42	Übersicht über wichtige, durch Anwendung von Hitze festzustellende Eigenschaften anorganischer Körper (analytische Vorprüfung)	61
3. Metalle der Erden . .	43	Trennung der wichtigsten	
4. Schwere Metalle	44		
Bildung der Oxyde und Oxyhydrate	44		

Metalle durch die Gruppen- reagentien	Seite 63	Trennung der wichtigsten Säuren durch die Gruppen- reagentien (Tabelle) . . .	Seite 76a
Einzelübersicht der Reak- tionen der wichtigsten Metalle	64	Reaktionen der wichtigsten Säuren	77

C. Organischer Teil.

Kohlenstoff	85	6. Aldehyde	113
Kohlenstoffketten	86	7. Organische Säuren:	
Gesättigte und ungesättigte Verbindungen	86	a) Sauerstoffsäuren . . .	114
Substitution	87	b) Wasserstoffsäuren . . .	118
Synthese und Spaltung . . .	88	c) Säureanhydride . . .	119
Verbrennung	89	8. Ester	120
Trockene Destillation . . .	90	9. Ketone und Chinone . . .	122
Katalytische Prozesse, Fer- mente	90	10. Aminbasen und Amine . .	124
Antifermentativa, Anti- zymotica	91	11. Ammoniumbasen	126
Gährung, Fäulnis	92	12. Säureamide	126
Verwesung, Vermoderung . .	93	13. Aminosäuren	130
Prozentische Formel, Ele- mentaranalyse	94	14. Halogenprodukte	131
Molekulargewichtsbestim- mung	94	15. Organische Schwefelver- bindungen	133
Osmotischer Druck	95	16. Organische Phosphor-, Arsen- und Antimon- verbindungen	134
Empirische Formel, Struk- turformel, chemische Iso- merie	95	17. Organische Metallver- bindungen	135
Stereochemie, physikalische Isomerie	96	18. Eigenartige organische Stickstoffverbin- dungen:	136
Methan und Benzol	99	a) Nitro- und Nitroso- produkte	137
Aliphatische, aromatische (isocyklische) und hetero- cyklische Verbindungen . . .	99	b) Diazo-, Azo- und Hy- drazoverbindungen . . .	138
Isomeren aromatischer (iso- cyklischer) Verbindungen . .	100	c) Hydroxylaminderi- vate	139
Homologe Reihen	102	d) Hydrazinderivate . . .	139
Steinkohlentheer	102	e) Heterocyklische Ver- bindungen	140
Gruppen organischer Ver- bindungen:		19. Kohlehydrate	142
1. Kohlenwasserstoffe . . .	102	20. Ätherische Öle (Terpene und Kampfer), Harze und Balsame	147
2. Oxykohlenwasserstoffe . .	106	21. Alkaloide	148
3. Alkohole	106	22. Glukoside	149
4. Phenole	110	23. Farbstoffe	150
5. Äther	112	24. Eiweisskörper und Al- bumoide	151



A. Allgemeiner Teil.

Die Chemie lässt sich definieren als die Lehre von denjenigen Vorgängen innerhalb der sogenannten Materie, die zu einer dauernden Veränderung der Eigenschaften des dabei beteiligten Stoffes führen. Man sucht dies zu erklären aus einer Veränderung in der Anordnung der Stoffarten. Die Chemie untersucht die innere Beschaffenheit (Qualität) der Körper und bemüht sich, die Bedingungen festzustellen, unter denen dauernde Veränderungen in den Eigenschaften des Stoffes eintreten. Durch chemische Vorgänge ändert der Stoff die Mehrzahl seiner Eigenschaften, d. h. aus Stoffen mit bestimmten Eigenschaften entstehen solche mit grösstenteils anderen Eigenschaften.¹⁾

¹⁾ Nicht organisierte Körper, an denen chemische Vorgänge stattfinden, ändern dabei auch fast immer ihre äussere Erscheinungsform; organisierte Körper dagegen behalten nach abgeschlossener Entwicklung, obgleich in ihnen unausgesetzt chemische Vorgänge stattfinden, d. h. in stetem Wechsel Stoff mit neuen Eigenschaften entsteht, trotzdem ihre individuell ausgeprägte Erscheinungsform (Leib) und deren eigenartigen Lebensäusserungen. Die Kunst vermag dies bekanntlich nachzubilden: mag eine milonische Venus z. B. aus Marmor, Bronze, Wachs oder Gyps bestehen, sie behält doch immer ihre individuelle Physiognomie. Dies liefert uns den Beweis dafür, dass es in den organisierten Körpern noch etwas giebt, was ausser dem Stoff und über dem Stoff steht, nämlich die vitale und zugleich formgebende Energie, welche die eigenartig beschaffene und dabei entwicklungsfähige Individualität mit ihren charakteristischen Lebensäusserungen ausbildet. Allerdings ist dieselbe in geheimnisvoller Weise an das stoffliche Substrat gebunden, so zwar,

Wenn es auch Vorgänge giebt, deren Erforschung auf dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik (physikalischen Chemie) liegt, so lassen sich doch andererseits die chemischen Vorgänge von den physikalischen wohl trennen. Wenn man ein Stück Eisen durch einen Wurf bewegt oder in die Höhe hebt oder erwärmt oder zum Leiter eines elektrischen Stromes macht, so bleibt es für unsere Wahrnehmung doch immer Eisen. Legt man aber das Stück Eisen in eine Flüssigkeit, die man Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure HCl) nennt, so verschwindet es allmählich scheinbar vor unseren Augen: in der Flüssigkeit steigen zahlreiche Glasbläschen empor, und schliesslich ist von dem Eisen nichts mehr zu sehen, die vorher farblose Flüssigkeit aber grünlich geworden. In der letzteren befinden sich nun Eisen und Chlor, während der Wasserstoff in Gestalt der Gasbläschen davon gegangen ist. Man pflegt nun nach der heutigen Ausdrucksweise zu sagen, es habe ein chemischer Bewegungsvorgang stattgefunden, die vorher verbunden gewesenen „Elemente“ Wasserstoff und Chlor haben sich voneinander getrennt, das Chlor hat den Wasserstoff verlassen und vermöge stärkerer Anziehungskraft sich dem Eisen zugewendet.

Eisen, von einem elektrischen Strom umkreist, wird magnetisch: hört der Strom auf, so hört auch diese neue Eigenschaft auf, führt man aber erhitztem Eisen Sauerstoff zu, so wird daraus etwas wesentlich und dauernd Neues, das für unsere sinnliche Wahrnehmung grösstenteils andere Eigenschaften besitzt, als das Eisen und der Sauerstoff.

Um die Ursachen und das Wesen der chemischen Vorgänge unserer Vorstellung nahe zu bringen, ist die atomistisch-mechanische Theorie begründet worden, die noch heutzutage im wesentlichen als die gültige erscheint, aber doch nur eine hypothetische Vorstellungsform

dass nicht der Stoff das Leben verleiht, sondern dass das Leben allein den trotzdem beständig wechselnden Stoff in der individualisierten Form zusammenhält.

ist, die wie jede Fundamentalhypothese sehr fruchtbar und fördernd, aber auch hemmend für die unbefangene Naturforschung geworden ist. Es ist die Lehre von den sogenannten Atomen (kleinsten Teilchen der Elemente) und deren Anziehungskräften. Wenn wir in der folgenden Darlegung von dieser „Theorie“ ausgehen, so geschieht es deshalb, weil heutzutage das ganze chemische Lehrgebäude immer noch auf diesem Fundament errichtet wird. Schon mehren sich indes die Stimmen hervorragender Forscher, welche die Betrachtung chemischer Vorgänge von der atomistisch-mechanischen Theorie loslösen und durch die energetische (Wirkung von Kräften oder Energien, deren Folgen wir in den Vorgängen wahrnehmen) ersetzen wollen. Der Hinweis darauf mag hier genügen, für den Anfänger ist es durchaus notwendig, sich mit den Prinzipien der jetzt noch gültigen atomistischen Theorie vertraut zu machen.

Hierzu ist vor allem der Unterschied in den Begriffen des chemischen Atoms und Moleküls klar zu erfassen. Man bezeichnet als Atom dasjenige kleinste (also nicht weiter zu verkleinernde) Teilchen eines **Elementes**, welches mit besonderen Affinitätskräften (chemische Verwandtschaft) begabt in eine Verbindung mit anderen Atomen einzutreten vermag, dagegen als Molekül dasjenige kleinste Teilchen irgend einer chemischen Substanz¹⁾ (Element oder zusammengesetzte Verbindung), welches als solches dauernd zu existieren vermag und seine Atome zur Entstehung neuer chemischer Verbindungen hergibt. Daraus

¹⁾ Statt „chemischer Substanz“ sagt man wohl auch „chemisches Individuum“. Ein Stück Holz z. B. oder auch nur eine einzelne Pflanzen- oder Tierzelle besteht aus einem Gemenge zahlreicher chemischer Substanzen oder Individuen. Man kann also nicht von einem „Molekül Holz“ sprechen, wohl aber von einem Molekül Rohrzucker, Stearinsäure, Eiweiss u. s. w., da diese letztgenannten Stoffe in der That zu den chemischen Substanzen oder Individuen gehören. In gleicher Weise giebt es z. B. wohl ein Molekül Wasser, aber nicht ein Molekül Milch u. dgl.

folgt: 1. dass ein Atom meistens die Neigung haben wird, sich mit anderen Atomen zu vereinigen, und 2. dass ein Molekül meist¹⁾ aus mehreren, mindestens zwei, oft aber aus sehr vielen Atomen besteht. Die Substanz wird Element genannt, wenn das Molekül aus gleichartigen¹⁾, dagegen eine zusammengesetzte Verbindung, wenn es aus verschiedenartigen Atomen besteht, also mindestens zwei Elemente enthält. Die Elemente oder Grundstoffe sind demnach Körper, welche nur aus einer Art Stoff bestehen: hier ist nach dem Obigen zwischen Atomen und Molekülen wohl zu unterscheiden, während man bei zusammengesetzten Verbindungen nur von Molekülen sprechen darf. Es giebt demnach z. B. ein Atom Sauerstoff und ein Molekül Sauerstoff: ersteres tritt in Verbindung mit anderen Atomen, entweder ihm gleichen oder von ihm verschiedenen, letzteres, das Molekül, besteht aus (zwei) Atomen Sauerstoff, die unter sich verbunden sind, und vermag als solches dauernd zu existieren. Dagegen giebt es nicht ein Atom Wasser, sondern nur ein Molekül Wasser, da das Wasser kein Grundstoff (Element) ist.

Die Atome der Elemente verbinden sich nach unabänderlichen Gewichtsverhältnissen; die Atome verschiedener Elemente sind verschieden schwer. Man bezeichnet als Atomgewicht das relative Verbindungsgewicht der Elemente, reduziert auf das Gewicht des Wasserstoffatoms als Einheit. Daher ergibt sich das Molekulargewicht aus der Summe der Atomgewichte sämtlicher die Verbindung zusammensetzenden Atome (also ebenfalls bezogen auf das Wasserstoff-Atom als Einheit). Da man bei zusammengesetzten Verbindungen nur von Molekül, nicht von Atom sprechen darf, so giebt es hier auch nur ein Molekulargewicht, nicht ein Atomgewicht. Das Molekül des Wassers z. B. besteht aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff; da nun

¹⁾ Abgesehen von den wenigen, bisher bekannten Elementen, deren Molekül als 1 = atomig angesehen werden muss.

das Atomgewicht des Wasserstoffes $= 1$, das des Sauerstoffes $= 16$ ist, so beträgt das Molekulargewicht des Wassers $= 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18$.

Bei den Elementen sind, wie wir sahen, die Begriffe Atom und Molekül zu unterscheiden, also auch die Begriffe Atomgewicht und Molekulargewicht, doch muss, um das Verhältnis beider festzustellen, zugleich ermittelt werden, wie vielatomig das Molekül des einzelnen Elementes ist. Das Atom des Sauerstoffes z. B. wiegt 16 mal so viel als das Wasserstoffatom, demnach ist das Atomgewicht des Sauerstoffes $= 16$; das Sauerstoffmolekül besteht aus zwei Atomen, also ist das Molekulargewicht $= 32$. Dagegen ist das Molekül des Quecksilbers z. B. $1 =$ atomig, also hier das Molekulargewicht gleich dem Atomgewicht ($= 200$).

In den meisten Fällen hat man von den Elementen nur die Atomgewichte, nicht die Molekulargewichte ermitteln können; von denen, deren Molekulargewicht festgestellt worden, besitzt die Mehrzahl (Brom, Chlor, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff) zweiatomige Moleküle (also das Molekulargewicht $=$ dem doppelten Atomgewicht); einige, wie Quecksilber, Cadmium, Zink, haben einatomige Moleküle (Molekulargewicht $=$ dem Atomgewicht), während bei Phosphor und Arsen das Molekül vieratomig ist (Molekulargewicht $=$ dem vierfachen Atomgewicht).¹⁾

Zur Ermittlung der Molekular-, resp. Atomgewichte können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Relativ leicht ist die Lösung der Aufgabe für alle gasförmigen Körper und überhaupt für alle Stoffe, welche sich unzersetzt in Dampfform überführen lassen. Hier zeigt sich nämlich eine eminent wichtige Beziehung

¹⁾ Manche Elemente sind indes imstande, unter gewissen Bedingungen Moleküle von anderer Atomzahl, als gewöhnlich, zu bilden (Allotropie); so kann z. B. der für gewöhnlich zweiatomige Sauerstoff bisweilen auch Moleküle aus drei Atomen (Ozon $= \text{O}_3$) bilden.

zwischen dem spezifischen Gewichte der Gase und Dämpfe (reduziert auf den Wasserstoff als Einheit), dem sogenannten Volumgewichte, und dem Molekulargewicht. Soweit bisher untersucht, ist das Molekulargewicht doppelt so gross als das Volumgewicht, demnach verhalten sich die Molekulargewichte zweier Gase zueinander wie ihre Volumgewichte (relative Gewichte der Gase und Dämpfe im Verhältnis zum Gewicht des Wasserstoffes als des leichtesten Elementes). Man ermittelt also das spezifische Gewicht des Dampfes oder Gases (reduziert in allen Fällen auf die Einheit der Temperatur und des Druckes) und gewinnt daraus durch Verdoppelung das Molekulargewicht. Es ergibt sich hieraus die hochwichtige (Avogadro'sche) Hypothese: gleiche Volumina Gase oder Dämpfe (bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, unter dem sie stehen) enthalten gleich viel Moleküle: die Moleküle aller dampfförmigen Substanzen sind gleich gross, aber verschieden schwer. Alle Moleküle dampfförmiger Substanzen, einfacher oder zusammengesetzter, sind zweivolumig (Molekulargewicht = dem doppelten Volumgewicht), es findet somit, wenn Gase sich zu chemischen Verbindungen vereinigen, sehr häufig eine Volumsverminderung (Konzentration) statt:¹⁾

- 1 Volum H + 1 Volum Cl geben 2 Volum ClH
- 2 Volum H + 1 Volum O geben 2 Volum H₂O
- 3 Volum H + 1 Volum N geben 2 Volum H₃N u. s. w.

Bei den Elementen, deren Moleküle zweiatomig (cf. oben), ist das Atomgewicht dem Volumgewicht²⁾ gleich; bei

¹⁾ Wir setzen die Bekanntschaft mit den Zeichen der wichtigsten Elemente hier voraus, geben dieselben jedoch weiter unten in einer tabellarischen Übersicht.

²⁾ Da man unter dem Ausdruck „Volumgewicht“ das spezifische Gewicht eines Dampfes versteht, so kann von dem Volumgewicht eines Elementes nur in dem Falle die Rede sein, dass das betreffende Element sich überhaupt mit Hilfe der uns zu Gebote stehenden Mittel in Dampfform überführen lässt. Bei zahlreichen Metallen z. B. ist dies bekanntlich bisher nicht

denen, deren Molekül einatomig, ist das Atomgewicht gleich dem doppelten Volumgewicht, bei denen, deren Molekül vieratomig, ist das Atomgewicht dem halben Volumgewicht gleich.

Fast alle die besprochenen Momente werden durch die (neueren) chemischen Formeln zum Ausdruck gebracht. Die Formel H_2O (Wasser) giebt an: Namen und Zahl der verschiedenen Atome im Molekül, Gewichts- und Volumverhältnisse der verbundenen Elemente, Volum und Volumgewicht der gebildeten Verbindung in Dampfform. (Eine Ausnahme in letzterer Hinsicht machen allerdings die oben genannten Elemente, deren Molekül nicht als zweiatomig anzunehmen ist, bei denen also das Atomgewicht nicht dem Volumgewicht gleich ist; hier werden durch die Atomzeichen die Volumina nicht mit dargestellt). Vergleicht man den Wasserdampf mit dem Wasserstoffgase, so findet man, dass ersterer 9 mal so schwer als letzteres: es ist demnach das Volumgewicht des Wassers = 9, folglich das Molekulargewicht = 18. Verbunden haben sich zwei Atome Wasserstoff (= 2 Gewichtsteile) und ein Atom Sauerstoff (= 16 Gewichtsteile) zu einem Moleküle Wasser (H_2O). — Das Zeichen für das Element bedeutet stets ein Atom, O heisst also stets ein einzelnes Atom Sauerstoff, das Molekül des Gases (Luftsauerstoff) ist $\text{O}=\text{O}$ oder O_2 (Molekulargewicht = 32).

Die Ermittlung der Molekulargewichte aus den Volumgewichten ist, wie wir sahen, nur möglich für Substanzen, die unzersetzt in Dampf zu verwandeln oder bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind: für die viel zahlreicheren anderen Fälle müssen andere Mittel gewählt werden, mit Hilfe deren man wenigstens die Atomgewichte möglichst genau zu ermitteln sucht. Eines der wichtigsten ist die Wage, doch hat diese Methode mit

möglich. Das Eisen z. B. lässt sich nicht verdampfen, existiert aber als Dampf in der die Sonne umgebenden glühenden Dampfschicht.

manchen Schwierigkeiten zu kämpfen: die Atomgewichte stehen lange nicht in allen Fällen in einem rationellen Verhältnis (als ganze Zahlen) zum Atomgewicht des Wasserstoffes ($= 1$), sind oft schwer durch die Wage genau zu ermitteln und schwanken daher in den verschiedenen Angaben zum Teil nicht ganz unbedeutend. Man bestimmt mit Hilfe der Wage die sogenannten Ersatzgewichte: so ersetzt z. B. ein Atom Natrium stets ein Atom Wasserstoff, und zwar 23 Gewichtsteile Natrium je ein Gewichtsteil Wasserstoff, daher das Atomgewicht des Natriums $= 23$ ist.

Auch zur Ermittlung der Molekulargewichte unbekannter zusammengesetzter Verbindungen ist die Wage von hohem Werte, in manchen Fällen können aber noch andere Hilfsmittel, z. B. die Eigenschaft der spezifischen Wärme, zur Ermittlung der Molekulargewichte¹⁾ benutzt werden (Erhöhung des Siedepunktes oder Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser, in welchem eine bestimmte Menge einer in Wasser löslichen Substanz aufgelöst worden).

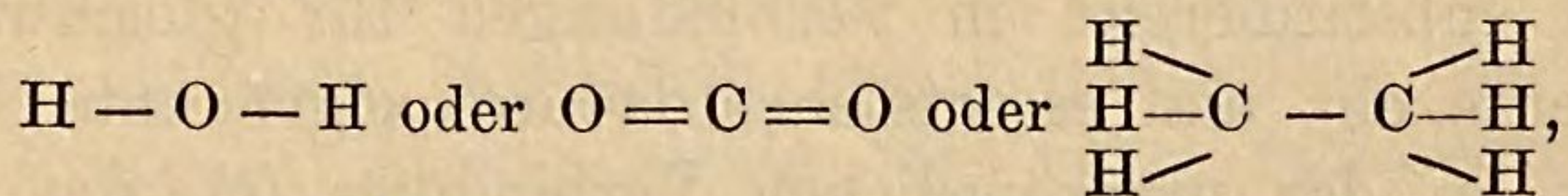
Wenn sich in allen Fällen ein Atom eines Elementes mit einem Atom eines anderen verbände, so wären die Verhältnisse sehr einfach; dies trifft jedoch nur in einem kleinen Teil der Fälle zu, und das führt uns auf den Begriff der Wertigkeit. Nach der Zahl der Wasserstoffatome, mit denen sich je ein Atom eines anderen Elementes zu verbinden vermag, bestimmt man die Wertigkeit des letzteren. So sind z. B. die Elemente Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Silber etc. einwertig, Sauerstoff, Schwefel etc. zweiwertig, Stickstoff dreiwertig, Kohlenstoff vierwertig u. s. f. Da z. B. ein Atom des zweiwertigen Sauerstoffs sich mit zwei Atomen Wasserstoff verbindet, also 16 Gewichtsteile mit zwei Gewichtsteilen, so ist das Gewichtsverhältnis in der Verbindung Wasser (H_2O) $= 16 : 2 = 8 : 1$.²⁾ Die Valenzen eines

¹⁾ Diese gesetzmässigen Beziehungen führen zum Begriff der Molekularwärme.

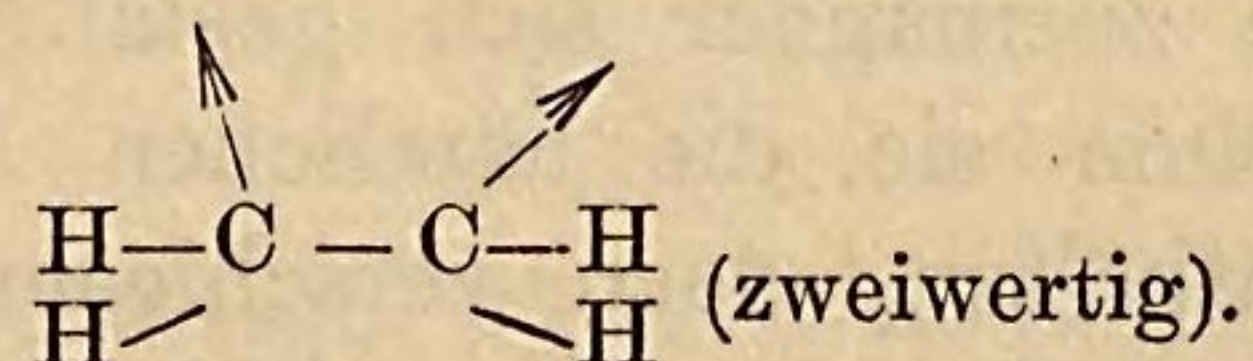
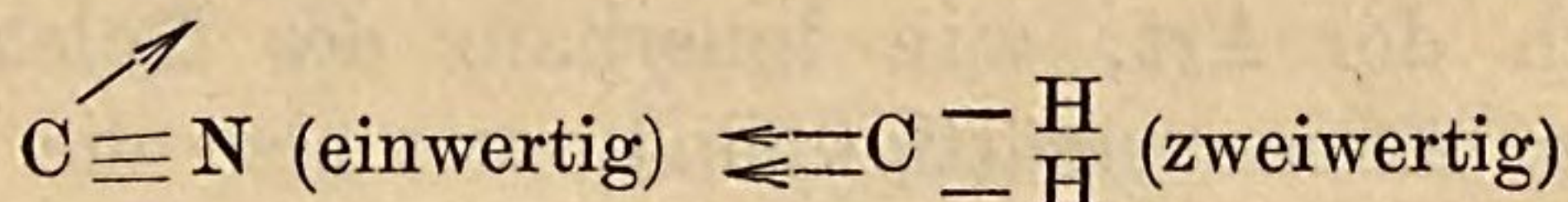
²⁾ Lediglich dem Gewichtsverhältnisse der einzelnen

mehrwertigen Elementes sind untereinander vollkommen gleichartig. Indes gilt die Wertigkeit eines Elementes nicht immer für alle seine Verbindungen ohne Ausnahme, sie ist keine unter allen Bedingungen feststehende Eigenschaft: der meist dreiwertige Stickstoff z. B. ist in vielen seiner Verbindungen fünfwertig, der meist zweiwertige Schwefel ist in der Verbindung SO_3 wahrscheinlich sechswertig, wird aber bei starkem Erhitzen der letzteren vierwertig, indem jene in die Verbindung SO_2 übergeht u. s. w. Der sonst zweiwertige Sauerstoff ist im Ozon wahrscheinlich teilweise vierwertig.¹⁾ Jedes mehrwertige Atom besitzt eine seiner Wertigkeit entsprechende Anzahl von Valenzen, durch die es sich mit anderen Atomen (es können gleichartige oder verschiedenartige sein) zu Molekülen verbindet. Ist letzteres in Bezug auf alle seine Valenzen geschehen, so ist das entstandene Molekül gesättigt, sind dagegen noch freie Valenzen übrig, ungesättigt.

Es sind z. B. gesättigte Moleküle:



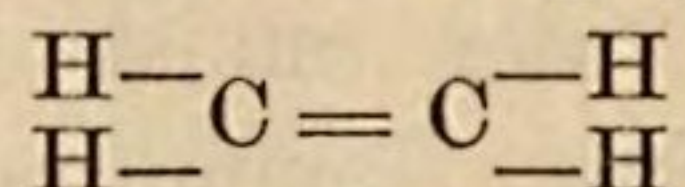
dagegen ungesättigte



Elemente innerhalb der Verbindung (dem sogenannten Äquivalentgewicht) suchten die alten, jetzt nicht mehr gebräuchlichen chemischen Formeln Ausdruck zu geben (z. B. Wasser = HO , i. e. 1 Gewichtsteil Wasserstoff auf 8 Gewichtsteile Sauerstoff), ohne über die Zahl der Atome im Moleküle, über die Wertigkeit u. s. w. Aufschluss zu erteilen.

¹⁾ Die Formel des (3 = atomigen Moleküls) Ozon ist dann $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} = \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ zu schreiben, d. h. das Molekül bestände aus einem 4 = wertigen und zwei 2 = wertigen Sauerstoffatomen.

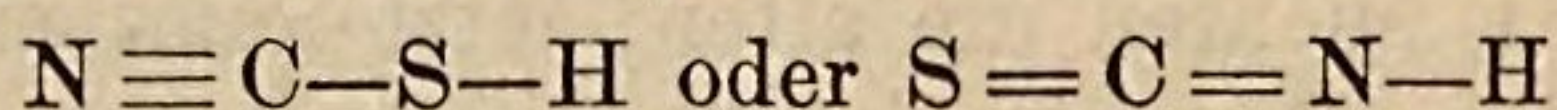
Eine Verbindung, wie die letztere ($\leftarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow$) kann scheinbar in eine gesättigte übergehen, die aber trotzdem als ungesättigte bezeichnet wird, wenn die beiden Atome C sich mit je 2 ihrer Valenzen gegenseitig binden:



Ungesättigte Verbindungen haben im allgemeinen ebenso grosse Neigung, sich zu sättigen, wie einzelne Atome, sich mit ihresgleichen oder mit anderen zu verbinden. Je nach der Zahl der freien Valenzen spricht man von der Wertigkeit der ungesättigten Verbindung (cf. die obigen Beispiele), wie von der Wertigkeit der Atome.

Gleichwertige Elemente haben im allgemeinen eine bedeutende Neigung, einander in ihren Verbindungen zu ersetzen (Substitution). So kann z. B. in vielen Verbindungen der Wasserstoff durch Chlor etc., der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden u. dgl., wobei die Verbindungen bisweilen gewisse analoge Eigenschaften bewahren. Ebenso treten auch ungesättigte Moleküle (Radikale) substituierend in Verbindungen für gleichwertige Elemente ein, und es entstehen dadurch sogenannte Seitenketten in der ursprünglichen Verbindung (cf. den organischen Teil).

Je nach der Art, wie innerhalb des Moleküls die Valenzen der Atome gesättigt sind, wie also die relative Lage der Atome zueinander sich gestaltet, können Verbindungen, obschon sie die nämlichen Atome in völlig gleicher Zahl enthalten, doch verschieden sein und verschiedene Eigenschaften besitzen. Man bezeichnet solche Verbindungen als isomer, z. B.:

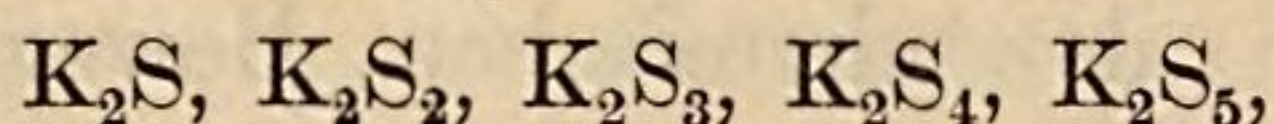


(Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäuren).

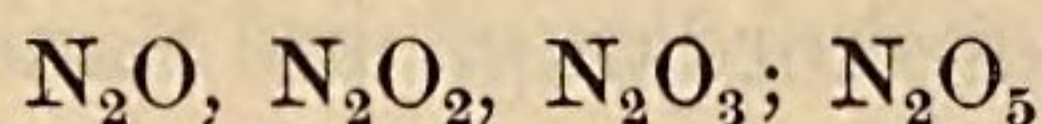
Genaueres in dieser Hinsicht kann erst im organischen Teil gelehrt werden, in welchem auch die Begriffe der Polymerie und der homologen Reihe ihre Erklärung finden werden.

Ein Atom eines Elementes verbindet sich mit einem

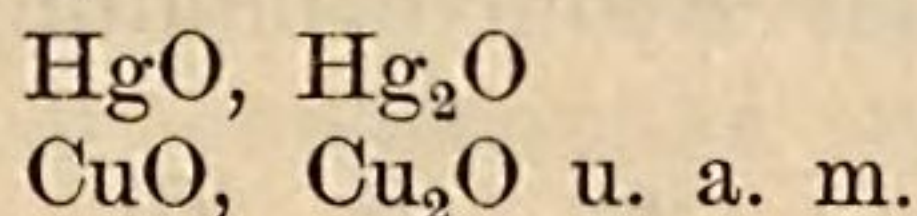
anderen Elemente zu einer gesättigten Verbindung stets nur nach den betreffenden Wertigkeitsverhältnissen (die aber, wie oben angeführt, bei manchen Elementen veränderlich sein können), z. B. ein Atom O mit zwei Atomen H etc., es können sich aber mehrere Atome eines Elementes mit verschieden viel Atomen eines anderen verbinden, doch stehen diese Verbindungen stets in einem rationellen Verhältnis zu der denkbar einfachsten Verbindung zwischen den zwei Elementen, geschehen also stets nach dem Vielfachen der Atomgewichte, z. B. zwischen einem ein- und zweiwertigen Elemente:



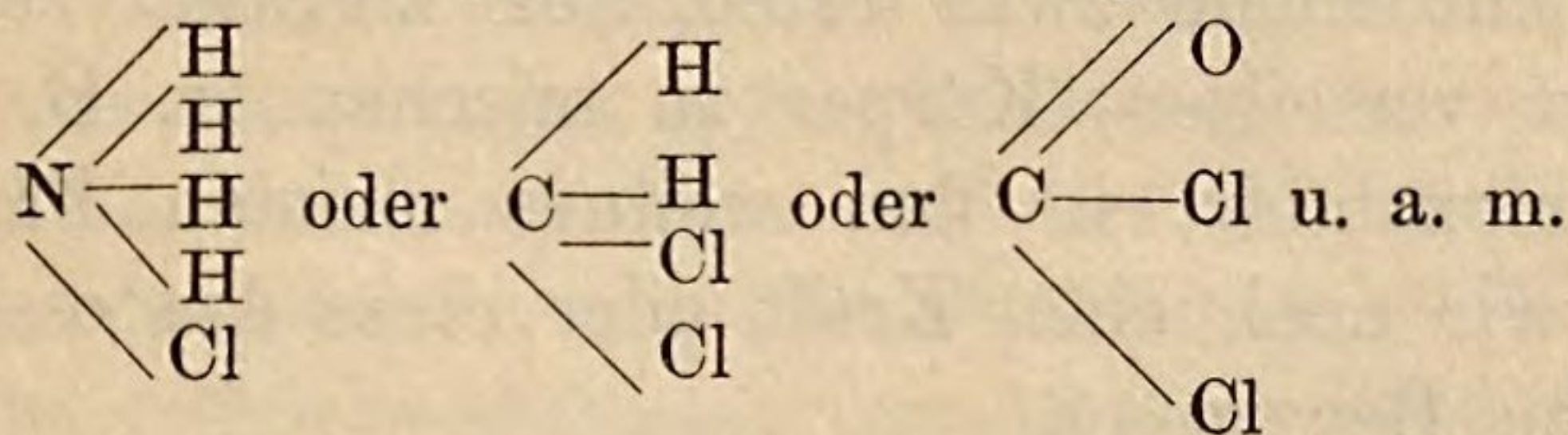
zwischen einem zwei- und dreiwertigen (resp. fünfwertigen) Elemente:



zwischen zwei zweiwertigen Elementen:

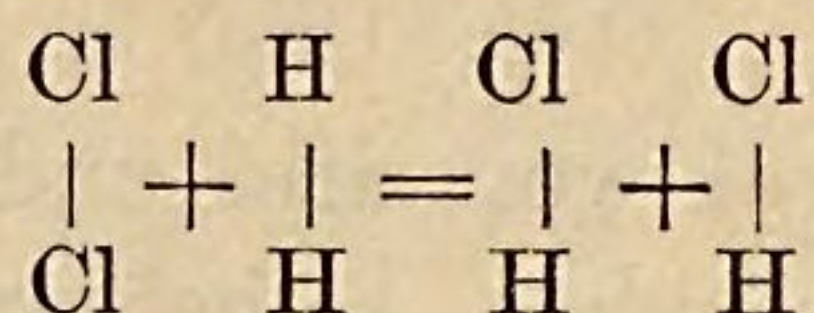


Auch die Verbindungen von drei und mehr Elementen zu einem Moleküle geschehen selbstverständlich nach dem Verhältnis der Atomgewichte oder deren rationellen Vielfachen und nach dem Gesetze der Wertigkeit der Atome, z. B.



Die an die freien Atome gebundenen Kräfte, vermöge deren sie die Neigung haben, sich mit anderen Atomen zu vereinigen, bezeichnet man als die chemische Affinität (Verwandtschaft, Anziehung). Die Affinität eines Elementes ist verschiedenen Elementen gegenüber verschieden hochgradig; man sagt z. B.: der Sauerstoff hat eine bedeutende Affinität zum Wasserstoff, eine geringere zum Stickstoff, gar keine zum Fluor. Da indes im allgemeinen nur Moleküle dauernd existieren können, so haben wir es beim Zustandekommen von chemischen

Bewegungsvorgängen (Atomwanderung) meist mit geschlossenen Molekülen (der Elemente oder zusammengesetzter Verbindungen) zu thun. Geschlossene Moleküle haben nun zwar auch teilweise bedeutende chemische Affinitäten zu gewissen anderen Verbindungen (z. B. die sogenannten Säuren zu Basen, das Calciumoxyd zum Wasser etc.), aber in den weitaus meisten Fällen ist doch zur Veranlassung chemischer Bewegungsvorgänge (Atombewegung) eine Kraft erforderlich, wobei entweder eine physikalische Bewegung in chemische Bewegung umgesetzt wird, oder eine ihrem Wesen nach uns unbekannte Kraft den Anstoss zu der chemischen Bewegung giebt. In manchen Fällen genügt es, die Moleküle in Gasform einander unmittelbar nahe zu bringen, z. B. Chlor- und Wasserstoffgas, Phosphordampf und Sauerstoff, um dadurch die Atombewegung, die Trennung bisher bestehender und die Bildung neuer Atomverbindungen einzuleiten, z. B.



Bisweilen ist es auch dazu hinreichend, ein Element in Gasform mit einem zwar festen, aber zu Staub zerriebenen (sehr fein verteilten) Körper zu mischen, z. B. Chlorgas mit Antimonstaub, in den weitaus meisten Fällen aber bedürfen wir noch einer Kraft oder eines Anstosses zu der chemischen Bewegung.

Die physikalischen Bewegungsformen, welche in chemische Bewegung umgesetzt werden können, sind vorzugsweise Wärme, Licht, Elektrizität, bisweilen selbst mechanische Bewegungen (Stoss, Schlag). In diesen Fällen lässt sich im allgemeinen das Zustandekommen des Vorganges wohl begreifen, weit schwieriger verständlich sind die sogenannten katalytischen Prozesse (früher auch Kontaktwirkungen genannt), bei denen der Anstoss zur Atombewegung von Energien ausgeht, die z. B. an das Wasser (cf. unten über Lösung) und an gewisse Sub-

strate (meist Fermente oder Enzyme genannt)¹⁾ gebunden sind.

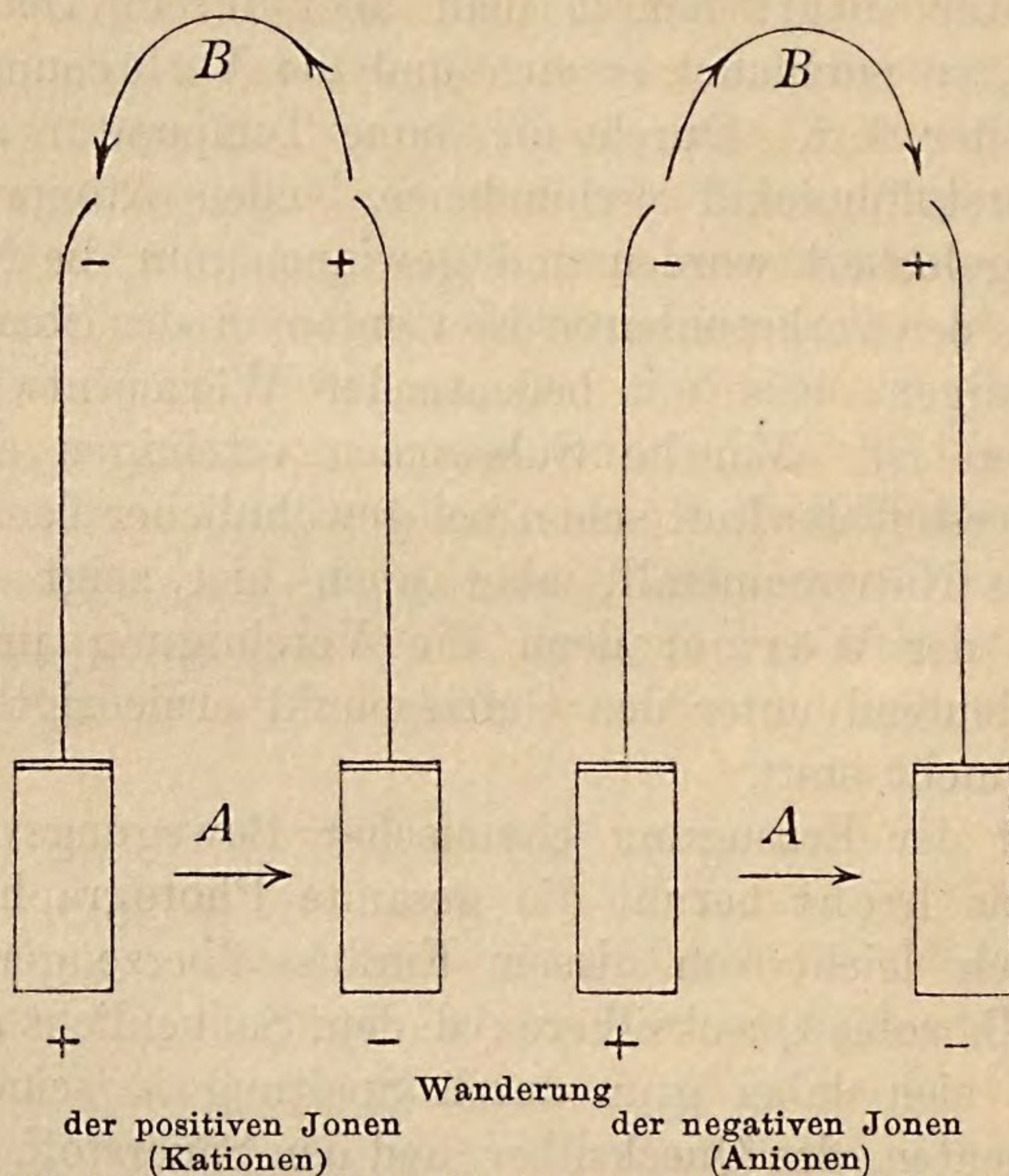
Dass durch Wärme, Licht, Elektrizität chemische Bewegungsvorgänge veranlasst werden, davon kann man sich leicht überzeugen. Die Substanz, aus welcher eine Stearinkerze besteht, verbrennt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, nähert man aber ihrem Docht eine Flamme, so entzündet er sich und die Verbrennung geht dann weiter fort. Durch die hohe Temperatur sind die als Sauerstoffmolekül verbundenen beiden Atome dissociert, gelockert worden und gewinnen nun die Neigung, sich mit den verbrennbaren Elementen in der Stearinsäure zu vereinigen, was mit bedeutender Wärmeentwicklung verbunden ist. Manche Substanzen vereinigen sich mit dem Sauerstoff der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. das Natriummetall, aber auch hier zeigt sich der Einfluss der Wärme; denn die Vereinigung findet bei sehr bedeutend unter den Gefrierpunkt erniedrigter Temperatur nicht statt.

Auf der Erzeugung chemischer Bewegungsvorgänge durch das Licht beruht die gesamte Photographie, man kann sich leicht von diesem Einfluss überzeugen, wenn man z. B. rotes Quecksilberoxyd dem Sonnenlicht aussetzt: es färbt sich dabei grau durch Spaltung in seine beiden Komponenten, das Quecksilber und den Sauerstoff, welcher letztere davon geht. Auch die Zerstörung der Farben im Sonnenlicht (Bleichverfahren) beruht auf chemischen Vorgängen, die das Licht veranlasst. Ebenso besitzt das Licht auf chemische Vorgänge in den Organismen, besonders den Pflanzen, den grössten Einfluss.

Nicht minder wichtig aber sind die Beziehungen der elektrischen zu der chemischen Bewegung: einmal ver-

¹⁾ Nicht alle Substrate, welche Träger unbekannter Energien sind, die zu katalytischen Prozessen Anstoss geben, werden als Fermente bezeichnet, doch ist der Name „Ferment“ eben nur ein Wort, da die Reindarstellung eines Fermentes auf chemischem Wege noch niemals geglückt ist.

halten sich in Bezug auf die Erzeugung des elektrischen (galvanischen) Stromes die Leiter erster Klasse (besonders Metalle und Kohle) verschieden untereinander, d. h. diese Grundstoffe lassen sich in eine Reihe ordnen, in welcher immer das folgende Glied sich entgegengesetzt elektrisch gegen die vorhergehenden verhält, und zwar



A ist die Flüssigkeit, in welche die stromerzeugenden Metalle (resp. Kohle) eintauchen.

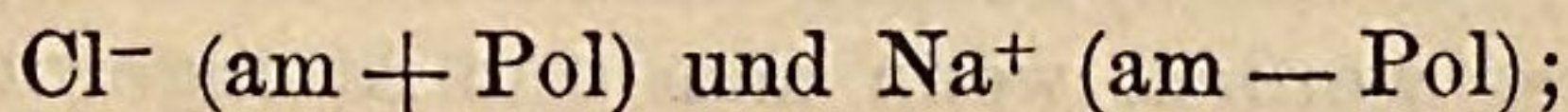
B ist die Lösung von Leitern zweiter Klasse, in welche die Elektroden (durchtrennten Enden des leitenden Kreisbogens) eintauchen.

um so stärker, je weiter entfernt es von dem anderen Gliede in der Reihe sich befindet. Tauchen zwei verschiedene Metalle in eine leitende Flüssigkeit und werden ausserhalb der letzteren durch einen leitenden Kreisbogen verbunden, so bewegt sich der Strom innerhalb der Flüssigkeit (des sogen. galvanischen Elementes) vom positiven zum negativen Metall, ausserhalb der Flüssigkeit vom negativen zum positiven. Schneidet man den leitenden Kreisbogen an einer Stelle durch, so bildet das mit dem

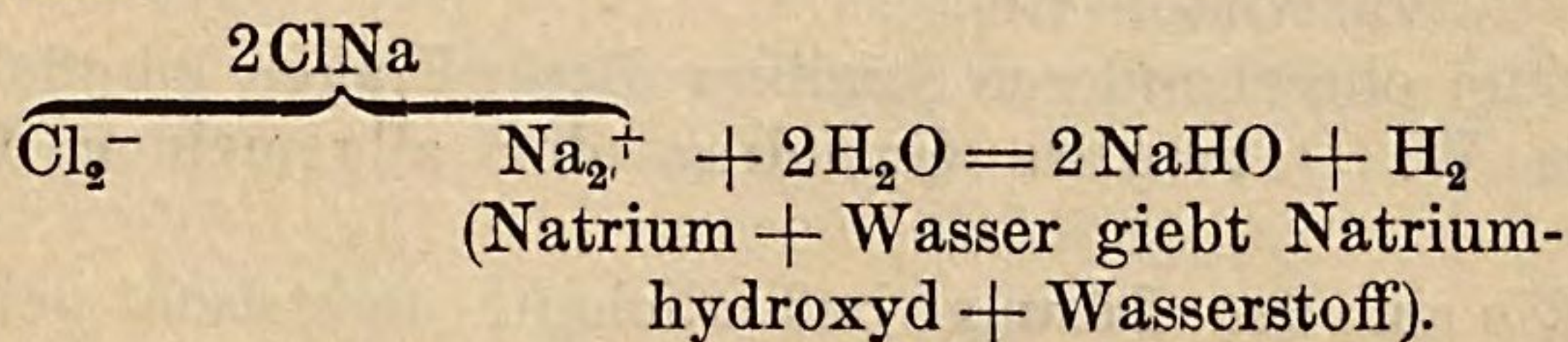
negativen Metall verbundene Ende den positiven Pol der Leitung (Elektrode), das mit dem positiven Metall verbundene Ende den negativen Pol. Die Leiter erster Klasse werden durch den sie passierenden Strom nur erwärmt, nicht chemisch verändert.

Als Leiter zweiter Klasse (Elektrolyte) bezeichnet man gewisse Gruppen von zusammengesetzten chemischen Verbindungen (Salze, Säuren, Basen), welche, jedoch nur im geschmolzenen oder gelösten Zustande, den Strom zu leiten vermögen, dabei aber stets selbst chemische Veränderungen (Zersetzungen) erleiden. Die Bewegungen innerhalb des leitenden Kreises geschehen dabei derart, dass die Metalle oder metallähnlichen Radikale in den Salzen und Basen (positive Ionen oder Kationen) von der positiven Seite des Kreises nach der negativen wandern, dagegen die Säureradikale, sowie das Chlor, Brom, Jod etc. (negative Ionen oder Anionen) umgekehrt von der negativen Seite nach der positiven. Die Bewegung der ersteren endet am negativen Pol, die der letzteren am positiven Pol, wo die Ionen der zerlegten Elektrolyte zur sichtbaren Auscheidung gelangen¹⁾, falls nicht Bedingungen vorhanden sind, welche sekundäre chemische Vorgänge veranlassen.

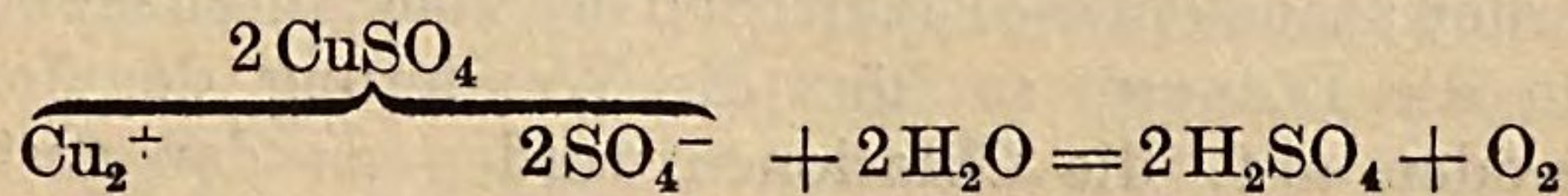
So giebt geschmolzenes Kochsalz (ClNa) durch die Elektrolyse, wenn die Pole (Elektroden) aus Graphitkohle bestehen:



bei gelöstem (in Wasser) Kochsalz ist der Vorgang folgender:



bei gelöstem Kupfervitriol:



¹⁾ Auf diesen Vorgängen beruht die Elektrolyse, das galvanoplastische Verfahren (galvanische Metallüberzüge) u. s. w.

Es entstehen also Kupfer und freie Schwefelsäure. Zersetzt man freie Schwefelsäure elektrolytisch, so erhält man als Ionen nur, wie bei der Wasserzersetzung freies Wasserstoffgas (am — Pol) und Sauerstoffgas (am + Pol). Flüssige Substanzen, welche Nichtleiter des Stromes sind, werden auch nicht zersetzt. Nach dem Gesetz von Faraday zersetzt der galvanische Strom stets äquivalente¹⁾ Mengen der Bestandteile der Elektrolyte.

Dass der elektrische Strom in Leitern zweiter Klasse nur dann chemische Veränderungen (Zersetzungen) erzeugt, wenn jene sich im flüssigen Zustand befinden, hat eine Erklärung gefunden, die von weittragendster Bedeutung ist. Die in Wasser löslichen Elektrolyte (zusammengesetzten Verbindungen) werden nämlich im allgemeinen schon bei ihrer Lösung in Wasser durch eine dem letzteren innewohnende Energie in ihre elektrisch geladenen Ionen dissociiert, und zwar ist diese hydrolytische Spaltung um so vollständiger, je verdünnter die Lösung, um so unvollständiger, je konzentrierter die Lösung ist.²⁾ So befinden sich z. B. in einer verdünnten Lösung des Chlornatriums fast sämtliche ClNa -Moleküle zerlegt in das negativ geladene Cl -Jon und in das gleichstark positiv geladene Na -Jon.³⁾ Eine konzentrierte Kochsalzlösung enthält

¹⁾ Das Äquivalentgewicht eines Elementes ergibt sich, wie oben dargelegt worden, wenn man sein Atomgewicht durch seine Valenz (Wertigkeit) dividiert, ist also z. B. für den Sauerstoff = 8; bei der Elektrolyse werden immer 8 Gew. Tle. Sauerstoff auf 1 Gew. Tl. Wasserstoff frei.

²⁾ Zum eingehenderen Studium dieser Fragen empfiehlt sich besonders W. Ostwalds Grundriss der allgemeinen Chemie. Leipzig.

³⁾ Die in der Lösung befindlichen, elektrisch geladenen Ionen dürfen mit den nicht geladenen Elementen nicht identifiziert werden; tauchen die Elektroden des konstanten elektrischen Stromes in die Lösung, so hört die Wanderung der Ionen an den Elektroden auf, die Chlorionen werden zu den gesättigten zweiatomigen Chlormolekülen, die Natriumionen zum nicht geladenen Natriummetall, welches sofort das Wasser zersetzt. — Die dem Wasser innewohnende Energie, vermöge deren es die

dagegen ausserdem zahlreiche ClNa -Moleküle undissociiert. Die relative Menge derselben lässt sich durch die elektrische Leitungsfähigkeit bestimmen. Die Verbindungen mancher Elemente, wie z. B. des Quecksilbers, zeigen nur eine geringe Neigung, sich durch die Lösung in Wasser dissociieren zu lassen. Diese Thatsachen sind von weittragender Bedeutung zunächst in allgemein-chemischer Hinsicht; denn sie ermöglichen uns das Verständnis dafür, weshalb die Lösung in Wasser einen so mächtigen Faktor zur Veranlassung chemischer Bewegungsvorgänge (cf. unten) bildet.¹⁾

Je nach der Natur der Moleküle, welche sich bei chemischen Bewegungsvorgängen beteiligen, unterscheidet man verschiedene Arten der letzteren, die man als Vereinigung, Spaltung, Zersetzung, Wechselzersetzung u. s. w. bezeichnet, die aber alle das Gemeinsame haben, dass dabei

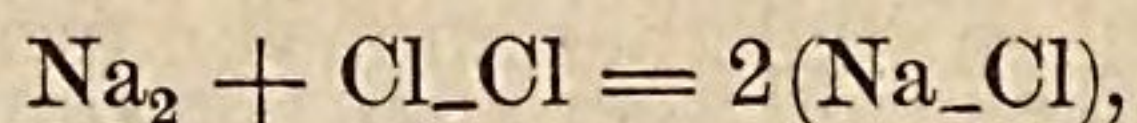
hydrolytische Spaltung hervorbringt, hat man dadurch zu erklären versucht, dass in der Verbindung von H_2 und O letzterer nicht vollständig gesättigt sei, da der Sauerstoff wahrscheinlich auch 4-wertig ($\text{Ozon} = \text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$) auftreten kann. Näher liegt vielleicht die Annahme, dass das Wasser seine eigenen Moleküle teilweise dissociiert, dass also im Wasser stets positiv geladene H -Jonen und negativ geladene O -Jonen enthalten sind.

¹⁾ Diese Thatsachen sind aber auch von fundamentaler Wichtigkeit für die Beurteilung des Verhaltens derartiger, hydrolytisch spaltbarer Verbindungen im lebenden Organismus, d. h. in physiologischer und pharmakologischer Hinsicht. Bringt man z. B. eine konzentrierte Lösung von Jodkalium (KJ) in den lebenden Körper, so enthält diese zahlreiche undissociierte Jodkalium-Moleküle, wir haben es also zunächst mit der Wirkung des ganzen Moleküles (Salzwirkung) zu thun. Die Lösung wird aber allmählich immer verdünnter, je mehr sie sich im Organismus verbreitet, und um so mehr Moleküle KJ werden in das positive Kalium-Jon und in das negative Jod-Jon dissociiert. Jetzt wirkt nicht mehr das ganze Jodkalium, sondern es wirken sowohl Kalium wie Jod einzeln. Den einzelnen Elementen (Jonen) kommen aber begreiflicherweise ganz andere Wirkungen zu, als dem gesamten Salze, welches aus ihnen besteht. Andererseits macht es doch wieder einen gewissen Unterschied, ob man etwa das Jod allein auf den Körper wirken lässt oder das Jod- und Kalium-Jon gleichzeitig.

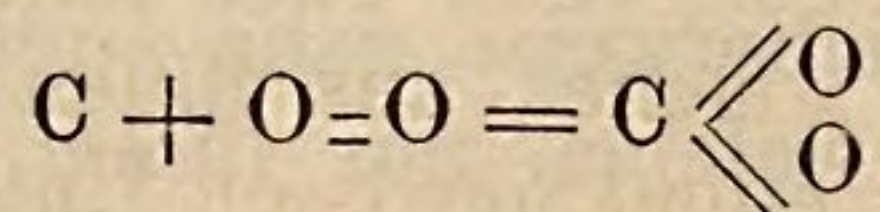
wenigstens ein Teil der Atome aus einer Verbindung in die andere übergeht, wandert, sich bewegt. Es findet daher immer erst Atomtrennung, dann neue Atomverbindung statt. Dabei können die Atome entweder aus einer stabileren Gleichgewichtslage in eine labilere übergehen oder umgekehrt; geschieht ersteres, so wird Wärme gebunden und als Spannkraft aufgespeichert, geschieht letzteres, so wird Wärme frei, die sich in Arbeit umsetzen lässt (ersteres geschieht innerhalb der belebten Materie hauptsächlich im Pflanzen-, letzteres im Tierkörper).

Unterscheiden kann man im allgemeinen folgende Fälle:

1. Die Verbindung einzelner Elemente mit anderen Elementen vermöge der Affinität der Atome des einen Elementes zu den Atomen anderer Elemente. Ist, wie es hier wohl stets der Fall sein wird, das Molekül mindestens des einen Elementes mehratomig, so müssen erst die gleichartigen, das Molekül des Elementes bildenden Atome voneinander getrennt, d. h. frei gemacht oder in den aktiven Zustand (cf. unten über status nascens) versetzt werden. Diese Spaltung der Moleküle in ihre Atome geschieht in manchen Fällen schon durch die Affinität der Elemente selber, z. B. zwischen Natrium und Chlor:



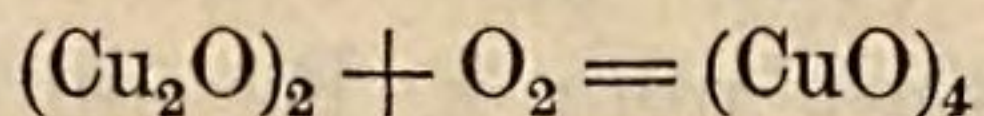
in den meisten Fällen aber wird sie durch verschiedene Einflüsse bedingt, die oben im allgemeinen besprochen wurden, wie Wärme, Elektrizität, Licht oder die sogenannten Fermente. Auch sehr feine Verteilung (mechanische Verteilung oder Dampfform) begünstigt das Zustandekommen solcher Prozesse. Die Atome verbinden sich dann vermöge ihrer Affinitäten mit anderen Atomen nach den Gesetzen der Wertigkeit, wie oben dargelegt wurde. Der Wärme bedarf es z. B. zur Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff:



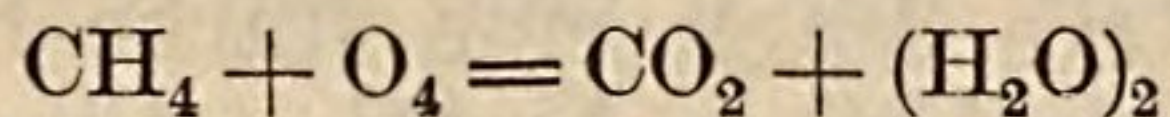
Wird eine aus zwei Elementen bestehende Verbindung wieder zerlegt, so wird der Prozess in umgekehrter Reihen-

folge wieder rückgängig gemacht, z. B. bei der Elektrolyse. Die frei gewordenen Atome verbinden sich wieder mit ihresgleichen zu den gesättigten mehratomigen Molekülen. Da es aber doch ein Zeitmoment geben muss, in welchem letzteres noch nicht geschehen ist, also die Atome noch frei sind, so wirkt ein Element im Moment des Freiwerdens (status nascens) viel stärker chemisch ein, als wenn es bereits wieder ausschliesslich in geschlossenen, gesättigten Molekülen vorhanden ist.¹⁾

2. Die Verbindung der Elemente mit bereits zusammengesetzten Molekülen zu neuen atomistischen Verbindungen. Auch in diesen Fällen müssen die Moleküle des sich verbindenden Elementes in die Atome gespalten werden; das geschieht durch die nämlichen Einflüsse, die oben angegeben, besonders durch die Wärme (namentlich bei der Verbrennung, Oxydation), und das Atom tritt dann in die Verbindung ein: wenn die letztere gesättigt war, meist substituierend, zu einer ungesättigten auch sich addierend. Sehr häufig wird aber dabei die kompliziertere Verbindung in mehrere einfachere (stabilere) noch gespalten; z. B.



[Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd in der Wärme],
oder:



[Verbrennung des Kohlenwasserstoffs zu Kohlendioxyd + Wasser].

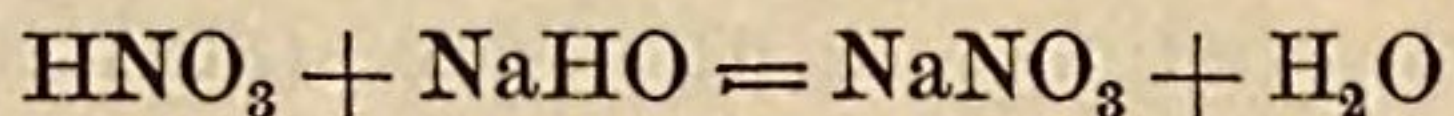
In dem letzteren Falle wandern die vorher unter sich verbunden gewesenen Sauerstoffatome nach ihrer Trennung voneinander teils zum Kohlenstoff, teils zum Wasserstoff, indem die Verbindung des letzteren mit dem Kohlenstoff gelöst wird.

Bei sehr starker Affinität eines Elementes geschieht die Vereinigung selbst ohne besondere Einflüsse: so ver-

¹⁾ Z. B. wirkt Wasserstoffgas auf Salpetersäure nicht ein; entwickelt man aber Wasserstoff aus Zinkmetall + Säure, so wird hinzugefügte Salpetersäure durch den „nascierenden“ Wasserstoff sofort reduciert.

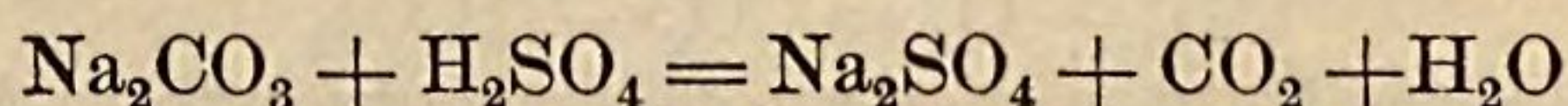
bindet sich z. B. das gasförmige Chlor mit verschiedenen Substanzen (auch mit Bestandteilen des lebenden Organismus) schon bei gewöhnlicher Temperatur. Hier sind es also die Substanzen selbst, zu denen das Element die starke Affinität besitzt, welche die Spaltung des Chlormoleküls in seine (beiden) Atome bewirken.

3. Die Vereinigung zweier zusammengesetzter Körper vermöge der chemischen Affinitäten zu neuen atomistischen Verbindungen. Auch hierbei findet stets, wie in den obigen Fällen, wenigstens eine teilweise Wanderung (Bewegung) der Atome aus der einen in die andere Verbindungsart statt. Je nach dem Teil der Atombewegungen, auf den man im einzelnen Fall den grössten Nachdruck legt, spricht man von Verbindung, Zersetzung oder Wechselzersetzung (auf Grund chemischer Wahlverwandtschaft). So verbinden sich (nach dem gewöhnlichen Ausdruck) zwei Substanzen miteinander, deren Eigenschaften sehr heterogene sind, z. B. eine Säure und eine Base:



[Salpetersäure + Natron giebt salpetersaures Natrium].

In anderen Fällen sagt man z. B., ein Salz mit schwacher Base wird durch eine starke Base zersetzt, oder ein Salz mit schwacher Säure durch eine starke Säure; z. B.



[Kohlensaures Natrium + Schwefelsäure giebt schwefelsaures Natrium + Kohlensäure].

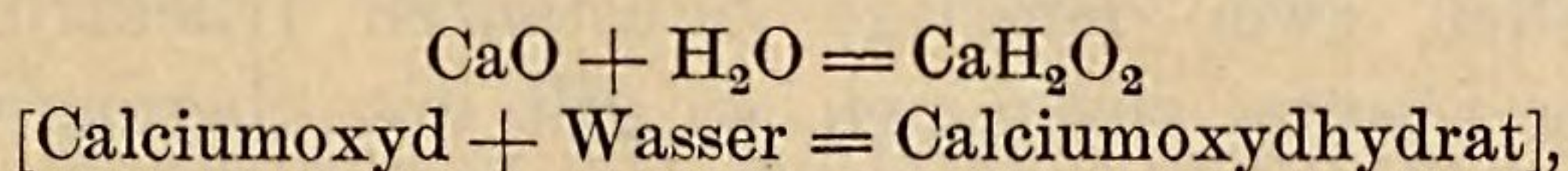
Endlich spricht man von Wechselzersetzung, wenn zwei Salze ihre Komponenten vertauschen, z. B.:



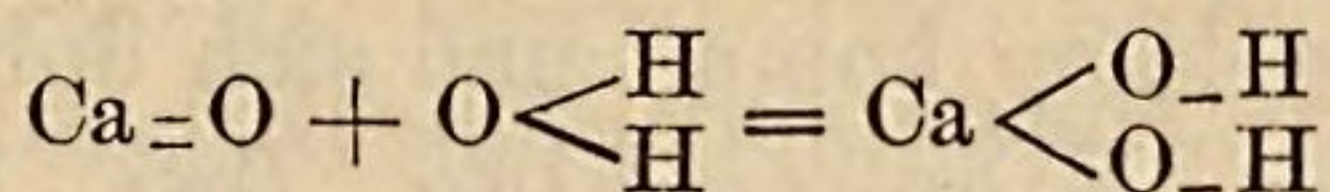
[Salpetersaures Silber + Chlornatrium giebt salpetersaures Natrium + Chlorsilber].

Genau genommen handelt es sich aber in allen drei obigen Fällen um Wechselzersetzung; denn im ersten Falle entsteht ausser dem gebildeten Salz noch Wasser, im zweiten Kohlendioxyd (Kohlensäure) und Wasser. Es kann zwar in einzelnen Fällen auch eine direkte Addition zweier ge-

sättigten Moleküle zu einer neuen Verbindung stattfinden, z. B. beim sogenannten Löschen des Kalkes:

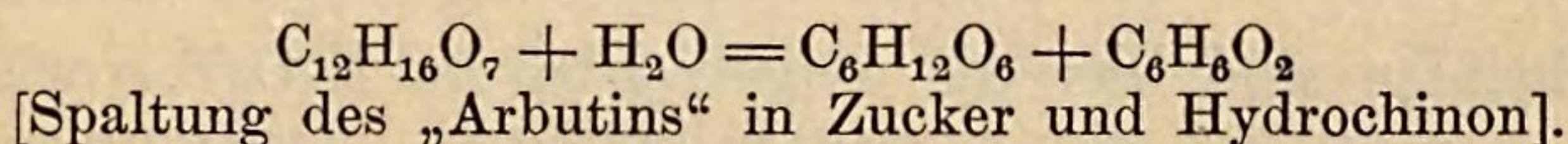


aber eine Trennung und Bewegung der Atome findet auch hier, wie in allen bisher betrachteten Fällen statt:



d. h. die eine Verbindung des Ca mit dem O und die eine Verbindung des O mit dem H müssen zuvor gelöst werden, damit die neue Verbindung entstehen kann.

Wird ein komplizierteres Molekül durch gewisse Einwirkungen (katalytische Prozesse: Fermentwirkung, Kochen mit Mineralsäuren etc.) gespalten, so bedarf es im allgemeinen, damit die Spaltungsprodukte zu gesättigten Molekülen werden können, der Elemente des Wassers, daher solche Prozesse nur bei Gegenwart von Wasser vor sich gehen können, z. B.:

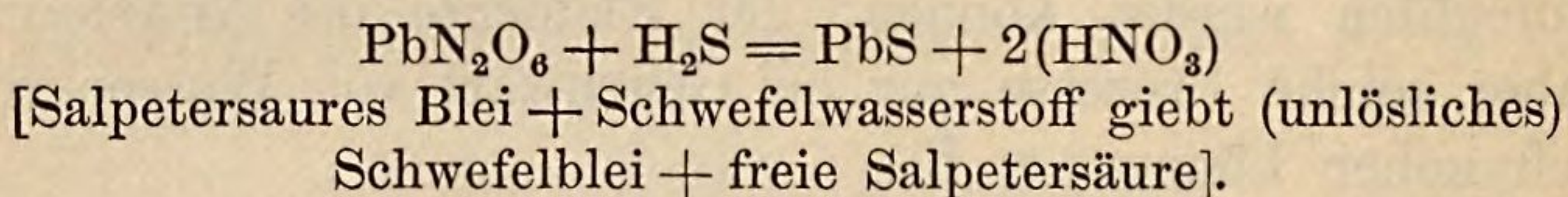


Paaren sich umgekehrt die Spaltungsprodukte wieder zum komplizierteren Molekül (Synthese), so müssen die Elemente des Wassers dabei abgeschieden werden.

Eine noch viel wichtigere Rolle aber spielt das Wasser als Veranlasser chemischer Wechselsetzung überhaupt, sofern es als Lösungsmittel fungiert. Sehr oft lässt sich beobachten, dass zwei Substanzen im trockenen Zustande selbst bei inniger Vermischung gar nicht aufeinander einwirken (z. B. gepulverte Weinsäure auf kohlensaures Natrium im Brausepulver), dagegen sofort, sobald sie in Wasser gelöst werden. Die Erklärung für diese Eigenschaft des Wassers ergibt sich aus der Fähigkeit des Wassers, die Leiter zweiter Ordnung (Elektrolyte) in ihre elektrisch entgegengesetzt geladenen Ionen zu zerlegen. Andere Lösungsmittel besitzen diese

Fähigkeit nicht, nur in geringem Grade gewissen Substanzen gegenüber der Alkohol.

Treffen zwei derartige Substanzen (Elektrolyte) in wässriger Lösung zusammen, so gilt das überaus wichtige Gesetz, dass, wenn durch die möglichen Kombinationen der Vereinigung getrennter Ionen eine Verbindung entstehen kann, die sich in dem Wasser nicht löst, diese sofort zur Entstehung kommt und sich durch Ausscheidung als sogenannter Niederschlag (bei kleinen Mengen wenigstens durch Trübung der klaren Lösung) dem Auge sichtbar macht. Ein Beispiel dafür giebt die oben dargestellte Wechselzersetzung des salpetersauren Silbers mit dem Chlornatrium in wässriger Lösung, da das gebildete Chlorsilber sich in Wasser nicht löst und daher als Niederschlag abgeschieden wird. Das gleiche gilt auch für jede sogenannte Zersetzung eines in Wasser gelösten Salzes; z B.:



Vorhanden sind hier die Ionen: Pb^{++} und $\text{N}_2\text{O}_6^{=}$, sowie die Ionen: H_2S^{++} und $\text{S}^{=}$, und die Verbindung von Pb^{+} und S_- giebt das in Wasser unlösliche Schwefelblei, welches sich sofort als Niederschlag ausscheidet.

Es sind diese Gesetze von der grössten Bedeutung für den Analytiker, um chemische Körper in leicht zu behandelnden Verbindungen voneinander zu trennen, abzuscheiden und ihrer Natur und Menge nach zu bestimmen (Reaktionen auf nassem Wege, Fällungsanalyse).¹⁾

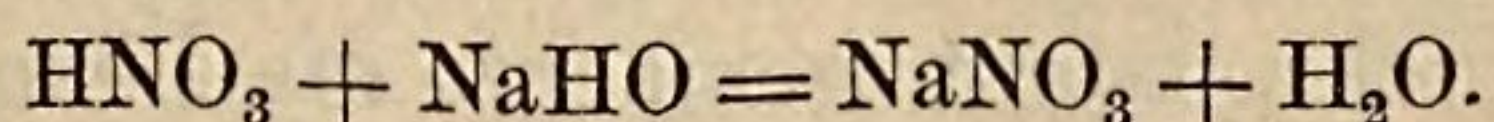
Gesättigte Moleküle zusammengesetzter Verbindungen besitzen teilweise auch starke chemische Affinitäten, wie z. B. die starken Säuren und Basen (cf. im anorganischen Teil), während andere sich ganz indifferent verhalten, nicht

¹⁾ Zur genaueren Orientierung über diese Fragen empfiehlt sich namentlich: W. Ostwald, die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig 1894.

zu den Elektrolyten gehören, d. h. durchaus nicht geneigt sind, Wechselzersetzungen einzugehen, andere Verbindungen zu zersetzen oder mit ihnen neue atomistische Verbindungen zu bilden.

Die Gesetze der Affinität können übrigens variieren nach den äusseren Bedingungen, unter denen die Körper stehen. Man spricht z. B. mit Recht von stärkeren und schwächeren Säuren (cf. unten), von denen die erstere die letztere aus ihren Verbindungen verdrängt, aber unter bestimmten Umständen kann auch die stärkere von der schwächeren verdrängt werden. Verschiedene Momente kommen hierfür als beeinflussend in Betracht, so die Temperatur, der Druck, die Massenwirkung, die Gegenwart dritter Körper u. s. w. So siegt z. B. bei gewöhnlicher Temperatur die Kohlensäure über die Kieselsäure, bei hoher Temperatur dagegen die letztere über die erstere, da die Kieselsäure feuerbeständig, die Kohlensäure flüchtig ist.

Alles bisher Besprochene bezog sich auf die sogenannten atomistischen chemischen Verbindungen: die letzteren zeigen ganz andere Eigenschaften, als die Elemente oder die ursprünglichen Verbindungen, aus denen sie entstanden. Die Vereinigung der Atome geschieht nur nach bestimmten Äquivalent- (Gewichts- und Wertigkeits-) Verhältnissen, und zur Bildung atomistischer Verbindungen werden stets Atome voneinander zuvor getrennt. Um verbundene Atome voneinander zu trennen, ist eine gewisse Energie erforderlich, deren Grösse bedingt ist durch die Stärke der Affinität der betreffenden Atome zu einander. Wenn die gesättigten Moleküle HNO_3 (Salpetersäure) und NaHO (Natron) aufeinander einwirken, so vereinigen sie sich unter Wasserabscheidung zu einer neuen atomistischen Verbindung, dem salpetersauren Natrium, dessen Entstehung nur möglich war dadurch, dass die Atome der ursprünglichen Moleküle teilweise auseinandergerissen wurden, was durch die gleichzeitige Wasserabspaltung ersichtlich wird:



Salpetersäure und Natron haben als solche zu existieren aufgehört, die neue Verbindung besitzt ganz andere Eigenschaften, und es bedarf einer gewissen Energie, um die verbundenen Atome wieder voneinander zu trennen.

Es giebt indes ausser den atomistischen Verbindungen, zu deren Bildung stets erst Atome voneinander getrennt werden müssen, um sich neu zu vereinigen, auch sogenannte molekuläre Verbindungen. Gesättigte Moleküle vermögen sich teilweise auch untereinander so zu verbinden, dass die Atome eines jeden nicht notwendig getrennt zu werden brauchen, dass also jedes Molekül zunächst wenigstens als solches fortbestehen bleibt. Wenn z. B. ein Salz hygroskopische Eigenschaft zeigt, d. h. Wasserdampf an sich bindet, so ist dieser Vorgang der Ausdruck für eine molekulare Beziehung zwischen dem Salz- und dem Wassermolekül, die zur Entstehung der Lösung Veranlassung giebt. Was bei der Lösung weiter mit den Leitern zweiter Ordnung vor sich geht, davon war oben bereits die Rede. Beim Zustandekommen der Lösung zeigen sich auch gewisse physikalische Erscheinungen, zunächst Veränderungen der Temperatur. Die flüssigen Körper haben eine bedeutendere spezifische Wärme, beherbergen mehr Wärme, und daher ist auch die Bewegung ihrer Moleküle eine heftigere, als die der festen Körper. Um einen festen Körper zu schmelzen, bedarf es der Wärme, welche dazu verbraucht wird, um die Moleküle desselben voneinander zu trennen. Erwärmt man noch weiter die Flüssigkeit, so wird die Bewegung der Moleküle verstärkt, sie trennen sich mehr voneinander, bis endlich der Übergang in die Dampfform stattfindet, in welcher jedes einzelne Molekül sich selbst überlassen bleibt und die Grösse der Moleküle gegen ihre Entfernung voneinander nicht mehr in Betracht kommt.

Bei der Lösung eines festen Salzes in Wasser werden zunächst auch die Moleküle des Salzes voneinander entfernt, beweglicher gemacht, und dazu wird Wärme verbraucht, latent gemacht, die Lösung kühlt sich

ab.¹⁾ In einigen anderen Fällen dagegen werden durch die Auflösung gewisser Körper in Wasser die Wassermoleküle fester gebunden, weniger beweglich gemacht, und dadurch wird Wärme frei, die Lösung erwärmt sich, oft bis in die Nähe des Siedepunkts (z. B. beim Auflösen von Kali in Wasser). Bei der Lösung von Alkohol in Wasser findet neben der Erwärmung auch eine nicht unerhebliche Volumsverringering (Kondensation) statt.

Die Lösung eines Salzes in Wasser kommt also zustande, weil das Wasser zu den Molekülen des Salzes mehr Anziehung besitzt, als diese unter sich, daher trennt es dieselben, indem die Wasserteilchen mit den Salzteilchen eine molekuläre Verbindung eingehen. Deshalb braucht man auch mehr Wärme, um das Wasser aus einer Lösung in Dampf zu verwandeln, als die gleiche Menge reines Wasser. Auch sonst besitzt die Lösung vielfach andere Eigenschaften als das reine Wasser, z. B. einen höheren Siedepunkt, ein grösseres spezifisches Gewicht u. dgl.

Für die Bildung der Lösungen existiert eine Grenze nach oben hin (Maximum der löslichen Menge), die nicht nur für jede Substanz und jedes Lösungsmittel verschieden sein kann, sondern auch durch die Temperatur sehr erheblich modifiziert wird. Meist steigt das Lösungsvermögen einer Flüssigkeit mit ihrer Temperatur.

Manche in Wasser unlösliche Körper werden durch eine zweite, im Wasser gelöste Substanz löslich, indem sie mit letzterer mehr oder weniger feste (Doppel-)Verbindungen bilden (so löst sich z. B. Chlorsilber in einer wässrigen Ammoniaklösung, freies Jod oder Quecksilberjodid in einer wässrigen Jodkaliumlösung, kohlensaurer Kalk in einer Lösung von Kohlensäuregas in Wasser u. s. w.).

Eine molekuläre Verbindung repräsentiert auch das

¹⁾ Dass die Moleküle des festen Körpers durch die Lösung ebenso beweglicher gemacht werden, wie durch die Vergasung, dafür sprechen auch die Thatsachen der Osmose und die Gesetze des osmotischen Drucks (cf. auch die Einleitung zum organischen Teil).

sogenannte Krystallwasser, d. h. das Wasser, welches zahlreiche feste Substanzen (in relativ verschiedenen Mengen) an sich binden müssen, um krystallisieren zu können.¹⁾ Erhitzt man ein derartiges krystallisiertes Salz, so schmilzt es meist erst (d. h. löst sich) in seinem Krystallwasser, dann verdampft letzteres, und die geschmolzene Masse trocknet wieder ein. Steigert man dann die Temperatur weiter, so findet ein erneutes Schmelzen, der Übergang der festen Substanz in den flüssigen Aggregatzustand statt.

Manche Körper, namentlich solche, welche zu den wichtigsten Bestandteilen der lebenden Elementarorganismen (Zellen) gehören, lösen sich zwar im Wasser nicht, besitzen aber die Fähigkeit in Wasser zu quellen.²⁾ Auch dieser Vorgang ist der Ausdruck für eine molekuläre Anziehung zwischen den Molekülen jener Stoffe und den Wassermolekülen. Überhaupt sind die molekulären Beziehungen für den normalen Chemismus des lebenden Körpers, sowie für die Einwirkung fremdartiger chemischer Agentien (Arzneimittel, Gifte) auf denselben von nicht geringerer Bedeutung als die eigentlichen atomistischen chemischen Bewegungsvorgänge. Die ersteren gehen den letzteren voran, bringen die Moleküle in unmittelbare Nähe zu einander und ermöglichen, resp. vermitteln das Zustandekommen der Atombewegungen, welche dann die Vorgänge des Stoffwechsels oder Stoffumsatzes im lebenden Organismus bilden. Allerdings bedarf es zur Veranlassung der letzteren noch der eigentümlichen, rätselhaften Energien, über welche der belebte Stoff verfügt und vermöge deren er imstande ist, namentlich die katalytischen Prozesse (cf. oben) mit so auffallender Intensität zu vollziehen. Hierauf beruht hauptsächlich das Lebensrätsel, der Unterschied im Verhalten des belebten und unbelebten Stoffes; denn katalytische Prozesse überhaupt können auch mit Hilfe unbelebten Stoffes vollzogen werden.

¹⁾ Über Krystallformen u. s. w., cf. unten bei den Salzen.

²⁾ Z. B. Eiweiss, Leim, Stärkemehl etc.

Das Wasser bildet nicht das einzige Lösungsmittel: viele in Wasser unlösliche Substanzen lösen sich z. B. in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol u. s. w., sowie auch in fetten Ölen. Doch verhalten sich solche Lösungen anders als die wässrigen, da ihnen die spezifische hydrolytische Energie des Wassers (cf. oben) mangelt. Speziell die Löslichkeit in fetten Ölen ist für den lebenden Organismus vielfach von Bedeutung; denn sie ermöglicht die Aufnahme so mancher in Wasser unlöslicher Substanzen in die Säftecirkulation des lebenden Körpers und befähigt so jene Substanzen zur Wirksamkeit innerhalb des Organismus.

Übersicht der wichtigsten Elemente.

Von den bisher entdeckten Elementen bilden die 34 im folgenden aufgezählten nur etwa die Hälfte, die übrigen können jedoch als praktisch unwichtig bezeichnet werden und haben fast nur für den Chemiker von Fach Interesse.¹⁾

Name.	Zeichen und Wertigkeit.	Atomgewicht.	Molekulargewicht.	Volumgewicht.
Aluminium . . .	Al ^{III}	27	—	—
Antimon	Sb ^{III}	119,6	—	—
Arsen	As ^{III}	74,9	299,6	149,8
Baryum	Ba ^{II}	136,8	—	—
Blei	Pb ^{II}	206,4	—	—
Bor	B ^{III}	10,9	—	—
Brom	Br ^I	79,8	159,6	79,8
Cadmium	Cd ^{II}	111,7	111,7	55,9
Calcium	Ca ^{II}	39,9	—	—
Chlor	Cl ^I	35,4	70,8	35,4
Chrom	Cr ^{II}	52,0	—	—
Eisen	Fe ^{II}	55,9	—	—
Fluor	Fl ^I	19	—	—
Gold	Au ^{III}	196,7	—	—
Jod	J ^I	126,6	253,2	126,6

¹⁾ Das sogenannte natürliche System der Elemente (Mendelejeff) hat zwar ein hohes naturwissenschaftliches Interesse, führt aber den Mediziner doch vielleicht zu sehr in theoretisch-chemische Fragen, daher wir auf die Wiedergabe desselben verzichten.

Name.	Zeichen und Wertigkeit.	Atomgewicht.	Molekulargewicht.	Volumgewicht.
Kalium	K ^I	39	—	—
Kohlenstoff	C ^{IV}	12	—	—
Kupfer	Cu ^{II}	63,6	—	—
Lithium	Li ^I	7	—	—
Magnesium	Mg ^{II}	24,3	—	—
Mangan	Mn ^{II}	54,8	—	—
Natrium	Na ^I	23	—	—
Phosphor	P ^{III}	31	124	62
Platin	Pt ^{IV}	194,3	—	—
Quecksilber	Hg ^{II}	199,8	199,8	99,9
Sauerstoff	O ^{II}	16	32	16
Schwefel	S ^{II}	32	64	32
Silber	Ag ^I	107,7	—	—
Silicium	Si ^{IV}	28,3	—	—
Stickstoff	N ^{III}	14	28	14
Wasserstoff	H ^I	1	2	1
Wismut	Bi ^{III}	208,4	—	—
Zink	Zn ^{II}	65,1	65,1	32,5
Zinn	Sn ^{IV}	118,8	—	—

Von den obengenannten 34 wichtigen Elementen sind:
einwertig: 9

(Brom, Chlor, Fluor, Jod, Kalium, Lithium, Natrium,
Silber, Wasserstoff);

zweiwertig: 12

(Baryum, Blei, Cadmium, Calcium, Eisen, Kupfer,
Magnesium, Mangan, Quecksilber, Sauerstoff,
Schwefel, Zink);

dreiwertig: 9

(Aluminium, Antimon, Arsen, Bor, Chrom, Gold,
Phosphor, Stickstoff, Wismut);

vierwertig: 4

(Kohlenstoff, Platin, Silicium, Zinn).

Es sei jedoch hier nochmals erwähnt, dass einzelne Elemente mit verschiedener Wertigkeit auftreten können, z. B. der 3-wertige Stickstoff in manchen Verbindungen 5-wertig u. s. w.

Die alte Eintheilung der Elemente in Metalle und Metalloide ist wissenschaftlich kaum mehr von Be-

deutung, hat aber praktisch gewisse Vorteile. Eine scharfe Grenze zwischen beiden lässt sich keineswegs ziehen. Im allgemeinen sind die Sauerstoffverbindungen der Metalle Basen (elektropositiv), die der Metalloide Säurebildner (elektronegativ). Es können jedoch an Sauerstoff sehr reiche (hochoxydierte) Verbindungen der Metalle auch Säurebildner sein. Von den oben genannten Elementen rechnet man gewöhnlich zu den Metalloiden:

Antimon	}	(den Metallen sehr nahe stehend)
Arsen		
Bor		
Brom		
Chlor		
Fluor		
Jod		
Kohlenstoff		
Phosphor		
Sauerstoff		
Schwefel		
Silicium		
Stickstoff		
Wasserstoff.		

Innerhalb der Metalloide verhält sich das eine elektropositiv zum anderen (z. B. der Wasserstoff elektropositiv zum Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc.).

Alle übrigen Elemente werden zu den Metallen gerechnet, von denen sich auch wieder das eine elektropositiv gegen das andere verhält. Dies giebt die folgende, als Grundlage des Galvanismus ungemein wichtige Spannungsreihe an (in der jedoch so manche praktisch wichtige Metalle fehlen):

+
Zink,
Cadmium,
Zinn,
Blei,
Eisen,
Wismut,
Antimon,
Kupfer,

Silber,
Gold,
Kohle,
Platin.
—

Jedes folgende Element verhält sich elektronegativer gegen die vorhergehenden, und zwar um so stärker, je weiter entfernt von einem solchen es in der Reihe steht. Daher geben z. B. die bekannten Zink-Kohle und Zink-Platinelemente besonders kräftige Ströme.

Die Verbindungen eines Elementes, nämlich des Kohlenstoffs, werden unter dem Namen des organischen Teiles der Chemie ganz von den übrigen, die den anorganischen Teil bilden, abgetrennt.

B. Anorganischer Teil.

Die Grundlage der anorganischen Chemie bilden zunächst die Sauerstoffverbindungen der Elemente, meist Oxyde genannt, und zwar sind die der Nichtmetalle (Metalloide) Säurebildner, die der Metalle dagegen Basen. Sauerstoffreiche (hochoxydierte) Verbindungen der Metalle können indes ebenfalls Säuren bilden. Säuren und Basen vereinigen sich (unter Wasserabscheidung) zu Salzen. Säuren, Basen und Salze bilden daher den wichtigsten Teil der anorganischen Verbindungen. Ausserdem sind für die Metalle besonders die Verbindungen mit dem Schwefel, für die Nichtmetalle die Verbindungen mit dem Wasserstoff von hervorragender Bedeutung. Der Schwefel, der wie der Sauerstoff zweiwertig ist, ersetzt den letzteren vielfach in seinen Verbindungen.

Die Metalle (mit Ausnahme der sogenannten edlen) besitzen eine starke Affinität zum Sauerstoff (Bildung der Oxyde und Wasserzersetzung, cf. unten); von den Metalloiden haben einige, wie Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff, eine starke Affinität zum Sauerstoff, andere, wie Stickstoff, Chlor etc., eine geringere, das Fluor gar keine.

Jede Vereinigung einer Substanz mit dem Sauerstoff nennt man eine Oxydation (Verbrennung), jede Wiedertrennung des Sauerstoffs von einer anderen Substanz eine Reduktion. Letztere bedarf eines um so energischeren Eingriffs, eine je grössere Affinität der Sauerstoff zu dem Körper besitzt, mit dem er verbunden war. Vergleicht

man in dieser Hinsicht z. B. das Verhalten des Kaliumoxydes (K_2O) mit dem Quecksilberoxyd (HgO), so beobachtet man, dass schon die Einwirkung des Lichtes oder der Wärme den Sauerstoff vom Quecksilber trennt, während er sich vom Kalium sehr schwer trennen lässt. Das Quecksilberoxyd ist also weit leichter zu reducieren als das Kaliumoxyd.

Sauerstofffreie Verbindungen von Elementen, denen im übrigen eine starke Affinität zum Sauerstoff eigen ist, entstehen daher immer durch einen Reduktionsprozess; vergleicht man etwa die Verbindungen

K_2S und K_2SO_4 (Schwefelkalium und schwefelsaures Kalium) oder H_2S und H_2SO_4 (Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure),

so ersieht man, dass jedesmal die erstere aus der zweiten durch Reduktion, die zweite aus der ersten durch Oxydation (Sauerstoff-Aufnahme) entstehen muss.

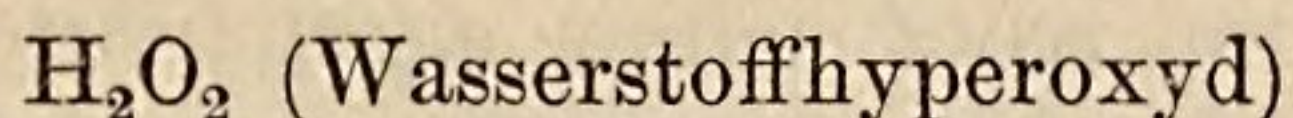
Schon jede relative Vermehrung des Sauerstoffgehaltes in einer Verbindung ist eine Oxydation, jede relative Verminderung eine Reduktion. So wird z. B.

Hg_2O (Quecksilberoxydul) zu HgO (Quecksilberoxyd) oxydiert, letzteres zu ersterem reducirt, da letzteres im Verhältniss zum Metall doppelt so viel O enthält als ersteres. Diese Verhältnisse sind besonders wichtig für alle organischen Verbindungen, die Verbindungen des Kohlenstoffs: einer Substanz Wasserstoff entziehen heisst sie oxydieren, ihr Wasserstoff zuführen, sie reducieren, und zwar gleichgültig, ob ihr im ersteren Falle nur ein Teil des Wasserstoffs entzogen, im letzteren ihr nur mehr Wasserstoff zugeführt wird, als sie schon enthält. So wird z. B. die Verbindung

C_2H_6O (Alkohol) zu C_2H_4O (Aldehyd) oxydiert, letztere zu ersterer reducirt, obschon die absolute Sauerstoffmenge in beiden die gleiche ist; die letztere enthält aber relativ mehr Sauerstoff.

Mittel, welche leicht Sauerstoff an andere Körper abgeben oder die Entstehung freier Sauerstoffatome ver-

anlassen (nascierender, aktiver Sauerstoff), nennt man Oxydationsmittel, Mittel dagegen, welche anderen Verbindungen Sauerstoff entziehen, um sich selbst mit ihm zu verbinden, sich selbst zu oxydieren, Reduktionsmittel. Zu ersteren gehören besonders die sehr hochoxydierten (sauerstoffreichen) Sauerstoffverbindungen, welche leicht in sauerstoffärmere übergehen, indem sie einen Teil ihres Sauerstoffs abgeben; z. B.



verwandelt sich in H_2O (Wasser), während der abgespaltene Sauerstoff oxydierend wirkt. Entscheidend ist nicht immer die grössere Menge des Sauerstoffs in der Verbindung, sondern die Leichtigkeit des Überganges in eine sauerstoffärmere Verbindung; so enthält z. B. die salpetrige Säure weniger Sauerstoff als die Salpetersäure, ist aber trotzdem ein wirksameres Oxydationsmittel, weil sie leichter in die noch sauerstoffärmere Verbindung (Stickoxyd) übergeht. Daher ist die „rauchende“ Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Neuerdings wird auch das Natriumhyperoxyd vielfach benutzt (besonders als Bleichmittel).

Äusserst energisch oxydieren freie Sauerstoffatome, daher auch das sogenannte Ozon (dreiatomiges Sauerstoffmolekül, zerfällt in O_2 und O , wirkt also als freies Sauerstoffatom). Auch das freie Chlor und Brom vermögen unter Umständen sehr heftig zu oxydieren (cf. unten).

Zu den Reduktionsmitteln dagegen gehören die sauerstoffarmen Sauerstoffverbindungen, die geneigt sind, sich in sauerstoffreichere zu verwandeln und dazu anderen Verbindungen Sauerstoff entziehen (z. B. die Oxydulverbindungen vieler Metalle, wie des Eisens, Zinns u. s. w., die zu Oxydverbindungen werden, ferner die arsenige Säure, die sich zu Arsensäure oxydiert, und unter den organischen Verbindungen besonders die Aldehyde, wie Traubenzucker etc.). Ein sehr wirksames Reduktionsmittel ist der Wasserstoff im status nascens (z. B. aus metallischem

Zink oder Eisen und einer kräftigen Säure entwickelt) oder bei höherer Temperatur (er bildet H_2O mit dem entzogenen Sauerstoff).

Die Säuren. — Mit Ausnahme des Wasserstoffs und des Fluors giebt es kein Metalloid, welches nicht imstande wäre, mit dem Sauerstoff ein sogenanntes Säureanhydrid zu bilden. Die Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs, das Wasser (H_2O), ist trotz seiner eigenartigen physikalisch-chemischen Energien ein „indifferent“ Körper, ebenso sind auch gewisse Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (Stickoxyd und Stickstoffdioxyd) keine Säurebildner, sowie die niedere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd (CO). Sonst aber bilden die Metalloide durch Verbindung mit dem Sauerstoff die Säureanhydride, welche ihrerseits durch Verbindung mit dem Wasser zu den eigentlichen Säuren (Sauerstoffsäuren) werden. Die meisten dieser freien anorganischen Säuren schmecken stark sauer, verflüchtigen sich bei höherer Temperatur, röten blaue Pflanzenfarbstoffe und haben grosse Neigung, sich mit Basen zu Salzen zu vereinigen. Einige, wie die Kiesel- und Borsäure, haben zwar an sich sehr schwach saure Eigenschaften (Borsäure bräunt sogar den gelben Curcumafarbstoff nach Art der Basen!), können aber wegen ihrer grossen Feuerbeständigkeit beim Glühen selbst die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen austreiben. In Bezug auf die Stärke, die Begier, mit der sie sich mit Basen zu vereinigen und diese zu sättigen vermögen, bilden die Säuren somit eine Reihe; die ganz schwachen geben mit starken Basen Salze von basischen (alkalischen) Eigenschaften.

Festzuhalten ist vor allem, dass ein Metalloid selbst (z. B. Chlor u. dgl.) niemals die Säure ist; auch das Anhydrid ist nicht die Säure, sondern diese ergibt sich erst als die Wasserverbindung des Anhydrides. Die eigentlichen Säuren enthalten also im freien Zustand sämtlich Wasserstoff (aus dem Wasser): eine

scheinbare Ausnahme bildet z. B. die Kohlensäure (Kohlendioxyd), welche im freien Zustand nur als Anhydrid (CO_2) existiert, indem sich die eigentliche Säure (das Hydrat) beim Freiwerden sofort in das Anhydrid und Wasser spaltet:



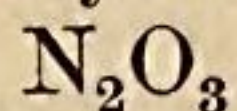
Auch bei der schwefligen Säure (SO_2) und einigen anderen (cf. unten) ist das Verhalten ein ganz analoges, doch lassen sich überall die betreffenden Hydrate theoretisch konstruieren.

Übrigens können auch die Verbindungen von Metallen mit Sauerstoff Säureanhydride sein, wenn sie sehr hochoxydiert (sauerstoffreich) sind; von diesen sind indes für unsere Zwecke nur wenige, namentlich die Chromsäure und Übermangansäure, teilweise auch die Überosmiumsäure¹⁾, von Bedeutung.

Die Zahl der H-Atome in dem Moleküle des Säurehydrates bedingt im allgemeinen, d. h. von gewissen Ausnahmen abgesehen, die Wertigkeit der Säuren (Basicität), d. h. giebt an, wieviel einwertige Metallatome (statt der H-Atome) höchstens eintreten können, um mit der Säure Salze zu bilden. Es bestehen also die Anhydride aus dem Metalloid (resp. Metall) + Sauerstoff, die Säuren selbst (Hydrate) aus dem Metalloid (resp. Metall), Sauerstoff und Wasserstoff. Alle solche Säuren fasst man unter dem Namen der Sauerstoff-Säuren zusammen zum Unterschiede von den eigentümlichen Wasserstoff-Säuren (cf. unten).

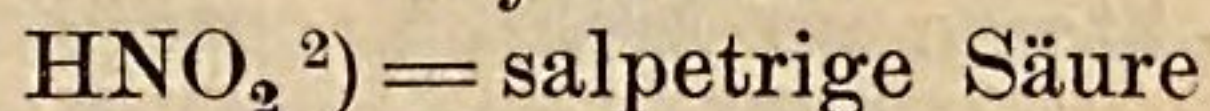
Wir geben nun eine Übersicht der wichtigsten Anhydride und Sauerstoffsäuren. Es bilden sich aus dem Stickstoff:

die Anhydride:



(Salze heissen: Nitrite, latein. nitrosum);

Hydrate:



¹⁾ Das Osmium, ein metallischer Begleiter des Platins, ist in der obigen Übersicht der wichtigsten Elemente nicht mit enthalten.

²⁾ Das Anhydrid + Wasser würde ergeben: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$; das Molekül ist aber zu halbieren, und so erhält man HNO_2 , eine einwertige (einbasische) Säure. Das Entsprechende gilt auch von der Salpetersäure u. a.

N_2O_5 $\text{HNO}_3 = \text{Salpetersäure}$
(Salze heissen: Nitrate, latein. nitricum);

aus dem Schwefel:

(S_2O_2) $(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{unterschweiflige Säure}$
(Salze heissen: Thiosulfate, latein. hyposulfurosum oder thiosulfuricum).

SO_2 $(\text{H}_2\text{SO}_3) = \text{schweflige Säure}$
(Salze heissen: Sulfite, latein. sulfurosum);

SO_3 $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Schwefelsäure}$
(Salze heissen: Sulfate, latein. sulfuricum);

aus dem Chlor (und analog aus Brom und Jod):

Cl_2O $\text{HClO} = \text{unterchlorige Säure}$
(Salze heissen: Hypochlorite, latein. hypochlorosum);

(Cl_2O_5) $\text{HClO}_3 = \text{Chlorsäure}^1)$
(Salze heissen Chlorate, Bromate, Jodate, latein. chloricum, bromicum, jodicum);

aus dem Phosphor:

(P_2O) $\text{H}_3\text{PO}_2^2) = \text{unterphosphorige Säure}$
(Salze heissen: Hypophosphite);

$(\text{P}_2\text{O}_3)^{3)}$ $\text{H}_3\text{PO}_3^4) = \text{phosphorige Säure}$
(Salze heissen: Phosphite);

P_2O_5 $\text{HPO}_3 = \text{einbasische Phosphorsäure}$
oder Metaphosphorsäure
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{vierbasische Phosphorsäure}$
oder Pyrophosphorsäure
 $\text{H}_3\text{PO}_4^5) = \text{dreibasische Phosphorsäure}$
oder Orthophosphorsäure
(Salze der letzteren heissen Phosphate, latein. phosphoricum);

¹⁾ Ja nicht mit der Salzsäure (ClH , cf. unten) zu verwechseln!

²⁾ Die Säure H_3PO_2 ist nur einbasisch, obgleich sie drei H-Atome im Molekül enthält.

³⁾ Die Verbindung P_2O_3 existiert zwar, ist aber kein eigentliches Säureanhydrid.

⁴⁾ Die Säure H_3PO_3 ist nur zweibasisch, obgleich sie drei H-Atome enthält.

⁵⁾ Das Anhydrid P_2O_5 giebt mit 1 Mol. H_2O : $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$, was zu halbieren ist; mit 2 Mol. H_2O entsteht die in der That 4-basische Säure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, während das Anhydrid mit 3 Mol. H_2O die Formel $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ ergiebt, die ebenfalls halbiert werden muss, so dass die 3-basische Säure H_3PO_4 entsteht.

aus dem Arsen:

As_2O_3 $(\text{H}_3\text{AsO}_3) =$ arsenige Säure
(Salze heissen: Arsenite, latein. arsenicosum);

As_2O_5 $\text{H}_3\text{AsO}_4 =$ Arsensäure
(Salze heissen Arsenate, latein. arsenicum);

aus dem Bor:

B_2O_3 $\text{H}_3\text{BO}_3 =$ Borsäure
(Salze heissen: Borate, latein. boracicum);

aus dem Silicium:

SiO_2 $\text{H}_4\text{SiO}_4 =$ Orthokieselsäure
(Salze heissen: Silicate, latein. silicicum);

aus dem Kohlenstoff:

CO_2 $(\text{H}_2\text{CO}_3) =$ Kohlensäure
(Salze heissen: Carbonate, latein. carbonicum);

aus dem Chrom:

CrO_3 $\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{CrO}_4 \\ (\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \end{array} \right\} =$ Chromsäure
(Salze heissen: Chromate, resp. Bichromate, latein. chromicum,
resp. bichromicum);

aus dem Mangan:

(Mn_2O_7) $\text{HMnO}_4 =$ Übermangansäure
(Salze heissen: Permanganate, latein. permanganicum).

Neben diesen Sauerstoffsäuren giebt es noch die eigentümlichen und wichtigen Wasserstoffsäuren, die sich in ihren Eigenschaften genau wie die Hydrate der übrigen Mineralsäuren verhalten, ohne sich von Anhydriden abzuleiten. Die vier einwertigen Metalloide Chlor, Brom, Jod und Fluor (auch Halogene oder Salzbildner genannt) vereinigen sich, vermöge starker Affinität, direkt mit je 1 Atom H zu der betreffenden Wasserstoffsäure. Alle H-Säuren (von denen die ClH die stärkste ist) sind gasförmig, in Wasser sehr leicht löslich, einbasisch und enthalten keinen Sauerstoff:

$\text{HCl} =$ Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure¹⁾
(Salze heissen: Chloride, latein. chloratum);

¹⁾ Ja nicht mit der Chlorsäure (cf. oben) zu verwechseln!

HBr = Bromwasserstoffsäure
(Salze heissen: Bromide, latein. bromatum);

HJ = Jodwasserstoffsäure
(Salze heissen: Jodide, latein. jodatum);

HFl = Fluorwasserstoffsäure
(Salze heissen: Fluoride).

Eine eigentümliche, zusammengesetzte, 2-basische Wasserstoffsäure ist die

Silicium-(Kiesel-)fluorwasserstoffsäure = H_2SiFl_6 ,

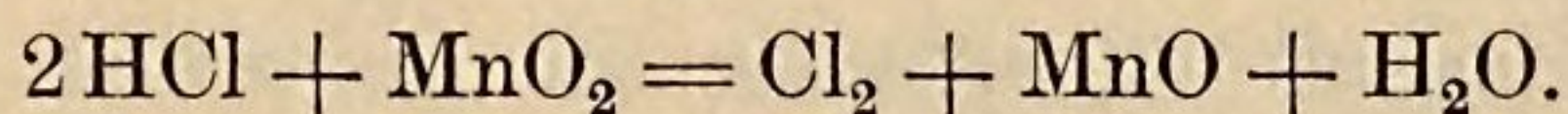
welche aus Fluorsilicium und Fluorwasserstoffsäure ($\text{SiFl}_4 + 2 \text{FlH}$) besteht.

Die Bildung der Salze aus den Säuren erfolgt stets so, dass der Wasserstoff durch das Metallatom ersetzt wird (über die Vorgänge der Salzbildung im einzelnen cf. unten); da nun die einbasischen H-Säuren nur aus dem Metalloid + Wasserstoff bestehen, so bestehen ihre Salze nur aus dem Metalloid und dem Metall, z. B. NaCl, KJ u. s. f. Ist das Metall 2- oder 3-wertig, so muss das Säuremolekül verdoppelt resp. verdreifacht werden, und das Metall ersetzt dann zwei resp. drei H-Atome, z. B. HgCl_2 , AuCl_3 u. s. f. Diese Salze der Halogene (Chloride¹), Bromide, Jodide etc.) bestehen also nur aus dem Metall und dem Halogen und können keinen Sauerstoff, wie andere Salze, enthalten, bei ihrer Zersetzung durch starke (conc.) Schwefelsäure erhält man aber immer die betreffende H-Säure, niemals das freie Metalloid. Chlornatrium oder irgend ein anderes sogenanntes Chlorid giebt, mit starker Schwefelsäure behandelt, stets Chlorwasserstoffsäure, aber niemals Chlor!

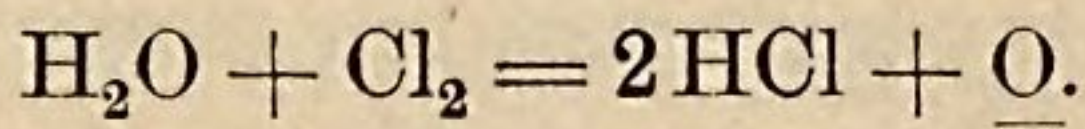
Um aus der Chlorwasserstoffsäure (HCl) das Chlor zu befreien, bedarf es eines energischen Eingriffs ganz

¹) Man könnte die Chloride ebensogut „salzsaure Salze“ nennen, z. B. das NaCl „salzsaures Natrium“, wie man die Verbindung NaNO_3 „salpetersaures Natrium“ nennt. Sie besteht aus Natrium und dem Rest der Salpetersäure (HNO_3), wie das Chlornatrium aus Natrium und dem Rest der Salzsäure (HCl); doch ist die erstere Bezeichnung nicht eingebürgert.

anderer Art, und zwar selbstverständlich eines Oxydationsvorganges, da ja, wie wir oben sahen, einer Verbindung Wasserstoff wegnehmen sie oxydieren heisst. Der H aus der HCl muss vom Chlor getrennt und an den O, den das Oxydationsmittel hergiebt, gebunden werden (zu H_2O). Behandelt man daher Chlornatrium (Kochsalz) mit starker Schwefelsäure bei Gegenwart eines kräftigen Oxydationsmittels, z. B. des Mangansuperoxyds, so wird in der That Chlor frei: die Schwefelsäure entwickelt mit NaCl Chlorwasserstoffsäure und letztere wird durch den vom Superoxyd abgegebenen O zerlegt:



Die oxydierende Kraft des Superoxydes ist dabei nicht verloren gegangen; denn die freien Halogene, besonders das Chlor und Brom, sind infolge ihrer bedeutenden Affinität zum Wasserstoff selbst energische Oxydationsmittel, indem sie entweder anderen Körpern Wasserstoff entziehen oder indem sie bei Gegenwart von Wasser den Sauerstoff des letzteren in Freiheit setzen, der nun energische Oxydationen bewirken kann:



Daher setzt freies Chlor, wie alle kräftigen Oxydationsmittel, auch aus HJ (oder Jodiden) Jod in Freiheit, ebenso Brom aus HBr oder Bromiden. Vermischt man ein Jodid (etwa KJ) mit dünnem Stärkekleister, so wird das Gemisch durch die geringsten Mengen freien Chlors (auch in Form von Hypochloriten) oder eines anderen starken Oxydationsmittels (z. B. rauchende Salpetersäure) gebläut, da das frei werdende Jod das Stärkmehl blau-violett färbt.

Das Chlor als einwertiges Element (ebenso das J und Br) hat auch eine grosse Neigung, an Stelle des H in eine Verbindung einzutreten. Letzteres ist von besonderer Wichtigkeit für organische Verbindungen, aus denen dann gechlorte Substitutionsprodukte entstehen [z. B. aus CH_4 kann CHCl_3 u. s. w. werden, cf. organ. Teil].

Freie Säuren und freie Halogene, sowie Verbindungen,

aus denen letztere leicht frei werden, besitzen im allgemeinen starke chemische Affinitäten und wirken auf sehr zahlreiche Substanzen ein, daher Vorsicht im Zusammenbringen mit anderen Körpern geboten ist.

Wie das im Chlorid enthaltene Chlor nicht die Säure ist, so ist auch der zweite (elektropositive) Komponent des Chlorides, das Metall, nicht die Base, und durch Einwirkung einer stärkeren Base auf das Chlorid wird nie das Metall frei, sondern stets die Metallbase (cf. unten). Es bedarf selbstverständlich noch eines Reduktionsprozesses, um aus dem Oxyd, der O-Verbindung des Metalles, das letztere in Freiheit zu setzen.

Die Basen. — Die Sauerstoffverbindungen der Metalle bezeichnet man im allgemeinen als Oxyde: dieselben verbinden sich, genau wie die Säureanhydride, mit Wasser und werden dadurch zu Oxydhydraten (Basen; auch die Oxyde selbst werden meist schon Basen genannt). Das nämliche Metall kann sich jedoch unter Umständen mit dem Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen vereinigen, und die höheren Oxydationsstufen werden dann nicht selten zu Säureanhydriden (zugleich auch wegen des Sauerstoffreichtums meist zu Oxydationsmitteln), während die niederen Oxydationsstufen Basen sind, und zwar um so stärkere, je weniger O sie enthalten. Besonders charakteristisch in dieser Hinsicht sind z. B. die O-Verbindungen des Mangans:

- MnO = Manganoxydul (starke Base; die Salze heissen Mangano-
salze),
 Mn_2O_3 = Manganoxyd (schwache Base; die Salze heissen Mangani-
salze),
 Mn_3O_4 = Manganoxyduloxyd (salzartiges Oxyd),
 MnO_2 = Mangansuperoxyd (indifferent, aber Oxydationsmittel),
 MnO_3 = Mangansäure (Säureanhydrid),
 Mn_2O_7 = Übermangansäure (desgl., starkes Oxydationsmittel; die
Salze heissen Permanganate).

Die niederen Oxydationsstufen, meist Oxydule genannt, die stärkeren Basen, haben die Neigung, in die höheren,

Oxyde genannt, die schwächeren Basen, überzugehen und werden dadurch zu Reduktionsmitteln (z. B. Eisenoxydul und Ferrosalze gehen leicht in Eisenoxyd und Ferrisalze über und reduzieren daher kräftig; dasselbe Verhältnis findet beim Zinn zwischen Stanno- und Stanniverbindungen, beim Quecksilber zwischen Merkuro- und Merkurverbindungen statt).

Der Begriff „Base“ im allgemeinen ist schwer zu definieren: am wichtigsten ist ihre Affinität zu den Säuren, denen gegenüber sie sich elektropositiv verhalten und mit denen sie Salze bilden (cf. unten). Die in Wasser löslichen Basen sind die stärksten, sie schmecken laugenhaft-ätzend, bläuen durch Säuren gerötete Pflanzenfarbstoffe (wie Lacmus) wieder und färben gewisse gelbe Pflanzenfarbstoffe (wie den der Curcumawurzel) braun.

Die Eigenschaften und die Stärke der Basen hängen wesentlich ab von der Natur des Metalles, das sich mit dem Sauerstoff verbunden hatte, und man unterscheidet daher:

- | | |
|---|-----------------------|
| 1. Metalle der Alkalien, | |
| 2. Metalle der Erdalkalien (alkalischen Erden), | } leichte
Metalle, |
| 3. Metalle der Erden, | |
| 4. Schwere Metalle, und zwar: | |
| a) unedle und b) edle. | |

ad 1. Die Metalle der Alkalien besitzen zum Sauerstoff eine ungeheure Affinität, so dass sie schwer frei darzustellen sind und weder mit dem Luftsauerstoff noch mit dem Wasser in Berührung kommen dürfen, da sie sich sonst sofort ins Oxyd verwandeln (cf. unten, Bildung der Oxyde).

Die Oxydhydrate (fixe Alkalien) sind in Wasser ungemein leicht löslich (Laugen: bedeutende Erhitzung der Lösung), bilden auch sonst fast nur lösliche Verbindungen und sind die stärksten Basen, welche alle schwächeren Basen aus den entsprechenden Salzverbindungen

austreiben. Aus den in Wasser löslichen Salzen der schweren Metalle werden daher durch die Laugen die Metallbasen (Oxydhydrate resp. Oxyde) ausgefällt. Wegen ihrer starken Affinitäten muss man überhaupt mit den Laugen beim Zusammenbringen mit anderen Körpern sehr vorsichtig sein. Praktisch wichtig sind das Kalium (Oxyd: K_2O , Oxydhydrat: KHO)¹⁾ und das Natrium (Oxydhydrat, Natron: $NaHO$), daneben noch das Lithium, dessen Verbindungen arzneiliche Anwendung finden.

Ausserdem aber gehört hierher noch eine eigentümliche, eminent wichtige, zusammengesetzte Substanz, genannt Ammonium, im freien Zustande nicht bekannt, aus N und H bestehend. Das ungesättigte Molekül (entsprechend einem freien einwertigen Metallatom) wird NH_4 geschrieben (N ist in diesen Verbindungen nicht drei-, sondern fünfwertig), das Oxydhydrat: $NH_4 \cdot HO$, auch anzusehen als gepaart aus NH_3 (Ammoniak) und H_2O und auf diese Weise auch herzustellen. Das gasförmige Ammoniak ist sehr leicht in Wasser löslich, und diese Lösung verhält sich wie die starken Laugen, treibt schwächere Basen aus, bildet mit Säuren Salze u. s. w. Sie unterscheidet sich von den fixen Alkalien durch ihre Flüchtigkeit. Auch sämtliche Salze des Ammoniums sind beim Erwärmen leicht flüchtig, d. h. verwandeln sich in Dampfform.

ad 2. Die Metalle der Erdalkalien sind vielfach den Alkalimetallen ähnlich. Die Metalle sind als solche verhältnismässig schwer darzustellen, sie besitzen eine bedeutende Affinität zum Sauerstoff, sind aber doch weit haltbarer als die freien Alkalimetalle, so dass sie in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Verbindung mit dem Sauerstoff eingehen. Die Oxydhydrate sind recht starke Basen, lösen sich aber in Wasser weit weniger leicht, als die Alkalien; überhaupt bilden sie nicht

¹⁾ Das Oxyd + H_2O ergiebt $K_2H_2O_2$, was zu halbieren ist; das Oxydhydrat führt den Namen Kali (Kalilauge).

so durchweg lösliche Verbindungen, wie diese, daher auch ihre einfachen Verbindungen (Salze) schon widerstandsfähige Gesteine bilden können (deshalb der Name Erdalkalien). Die wichtigsten sind: das Calcium (Oxyd: CaO = gebrannter Kalk oder Ätzkalk, Oxydhydrat: CaH_2O_2 = gelöschter Kalk), das Magnesium (Oxyd: MgO = gebrannte Magnesia) und das Baryum (Oxydhydrat: BaH_2O_2 = Ätzbaryt). Alle diese Metalle haben ein 2-wertiges Atom, während die Alkalimetalle 1-wertig sind.

ad 3. Die Metalle der Erden, von denen praktisch nur das Aluminium (Al^{III}) wichtig ist, haben ebenfalls eine bedeutende Affinität zum Sauerstoff, und die Metalle sind als solche schwer herzustellen¹⁾, aber gut haltbar, zumal in Legierungen (Aluminium und Aluminiumbronze von hoher technischer Bedeutung). Die Oxyde (Thonerde) resp. Hydrate sind in Wasser unlöslich, dagegen löst sich das Thonerdehydrat in Kalilauge (Unterschied von den Oxydhydraten der meisten schweren Metalle). Die Thonerde ist eine schwache Base, ihre Salze mit starken Säuren, wie der Schwefelsäure, reagieren daher sauer. Thonerde (Smirgel, Korund, Saphir, Rubin etc.) und namentlich kieselsaure Thonerde (Thon, Porzellanerde, Silikate, Feldspath etc.) sind weit in unserer Erdrinde verbreitet und bilden mächtige Erdlager und Gesteine. Medizinisch wichtig ist das schwefelsaure Aluminium, welches mit schwefelsaurem Kalium den bekannten Alaun, ein Doppelsalz, das ebenfalls sauer reagiert und schön krystallisiert, bildet. Derartige Doppelverbindungen bildet das Aluminiumsulfat mit sehr verschiedenen Sulfaten. Von den schweren Metallen steht ihm in seinen Eigenschaften das Chrom am nächsten.

¹⁾ Der Ausdruck „schwer herzustellen“ muss allerdings cum grano salis verstanden werden; gegenwärtig benutzt man zur Darstellung der freien Metalle der Alkalien, Erdalkalien und Erden ausschliesslich den elektrischen Strom (Elektrolyse); dabei müssen die Alkalimetalle unter Steinöl aufgefangen werden, da sie nicht mit Wasser oder Luft in Berührung kommen dürfen.

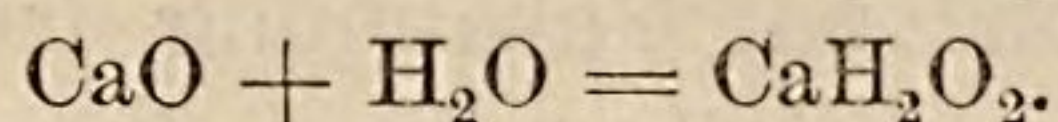
ad 4. Die schweren Metalle bilden in Wasser unlösliche Oxyde und Oxydhydrate (Basen), daher aus löslichen Metallsalzen durch die Laugen (cf. oben) die Metallbase (meist als Hydrat) ausgefällt wird. Die unedlen schweren Metalle haben noch eine bedeutende Affinität zum Sauerstoff, so dass es immerhin recht energischer Eingriffe (der Reduktion) bedarf, um das Metall aus seinen Verbindungen, wie sie in der Erdrinde enthalten sind, in Freiheit zu setzen (Metallurgie, Hüttenprozess). Dagegen ist die Haltbarkeit der schweren Metalle im allgemeinen eine erhebliche; einige freilich, wie Eisen, Blei, oxydieren sich an feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser leichter als andere, wie Zinn, Zink, Kupfer etc.

Die edlen Metalle haben eine äusserst geringe Affinität zum Sauerstoff und werden daher aus ihren Verbindungen durch leichte Einwirkungen (Licht, Wärme etc.) als freie Metalle abgeschieden. Die Oxyde haben namentlich beim Gold und Platin gar keine Bedeutung, beim Silber etwas mehr, beim Quecksilber noch am meisten. Wichtig sind zum Teil die Schwefelverbindungen, am wichtigsten aber die Chlorverbindungen der edlen Metalle. Vom Silber ist das Chlorid in Wasser unlöslich, löslich in Ammoniak und in Lösungen gewisser Salze, mit denen es Doppelsalze bildet, vom Gold und Platin sind die Chloride in Wasser löslich und sehr geneigt, Doppelsalze (zum Teil schwerlöslich) mit anderen Chloriden zu bilden; vom Quecksilber ist das Chlorür (Kalomel) in Wasser unlöslich, das Chlorid (Sublimat) löslich.

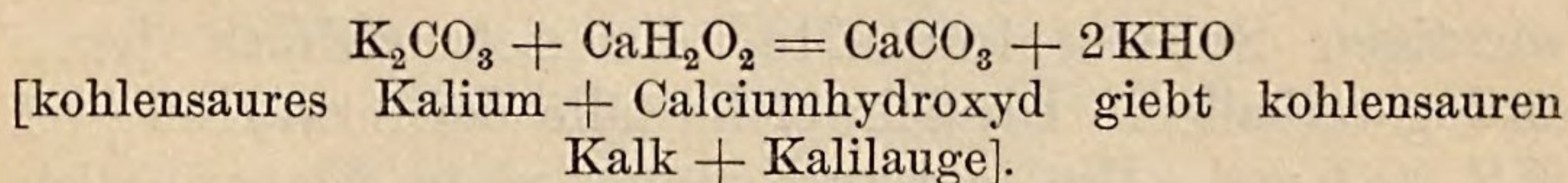
Bildung der Oxyde und Oxydhydrate. — Aus den freien Metallen kann man die Oxyde durch Einwirkenlassen von Sauerstoff gewinnen (mit Ausnahme der edelsten Metalle): bei den Alkalimetallen genügt schon die Berührung mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, bei den übrigen muss zugleich das Metall erhitzt werden, während der Sauerstoff darüber streicht. Zur Gewinnung des Oxydhydrates kann man bei den Alkalimetallen (freilich ein kostspieliges Darstellungsverfahren!) die Wasser-

zersetzung durch das freie Metall benutzen. Das Kalium- oder Natriummetall entzieht dem H_2O den O, verwandelt sich unter Freiwerden des H_2 (der sich dabei entzünden kann!) in das Oxyd und letzteres verbindet sich mit Wasser zum Oxydhydrat, das in Lösung bleibt (Kali- oder Natronlauge). Bei den unedlen schweren Metallen ist der Vorgang derselbe, nur geht er viel langsamer vor sich (Rosten des Eisens): der O des H_2O verwandelt auch hier das Metall ins Oxyd und H_2 wird frei, welches im status nascens stark reduzierend wirken kann, daher freie Metalle unter Umständen zu starken Reduktionsmitteln werden können.

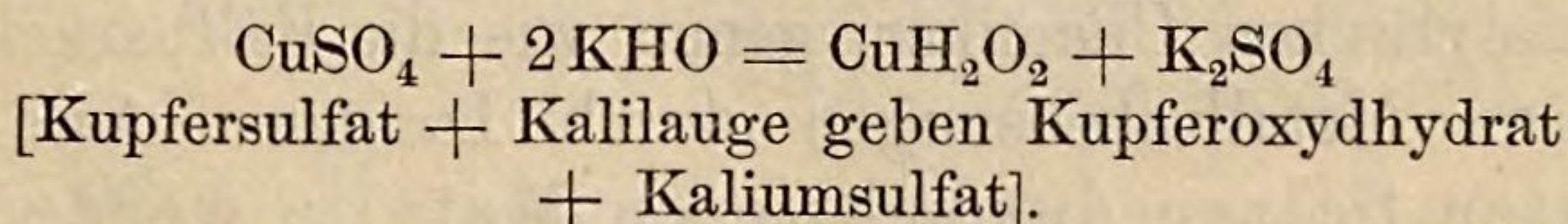
Das Oxydhydrat erhält man auch bei den Erdalkalien aus dem Oxyd durch direkte Vereinigung mit Wasser; z. B.:



Der gewöhnliche Modus, die Oxydhydrate zu gewinnen, besteht darin, dass man ein in Wasser gelöstes Salz des betreffenden Metalles mit einer Lauge versetzt; der entstehende Niederschlag besteht dann meist aus dem Oxydhydrat, bisweilen auch aus dem Oxyde, nie aus dem freien Metall. Selbst die Oxydhydrate der Alkalimetalle lassen sich gewinnen (aber nicht als Niederschlag, da sie in Wasser löslich!), wenn man die Lösung ihrer kohlensauren Salze mit gelöschtem Kalk kocht, wobei sich kohlensaurer Kalk als unlöslich abscheidet:



Durch die Einwirkung einer stärkeren Base wird aus dem Metallsalze nie das freie Metall, sondern stets die Metallbase ausgeschieden, z. B.:



Um aus dem Oxyde oder Hydroxyde das Metall frei zu machen, dazu bedarf es erst noch eines Reduktionsprozesses. Das wird um so leichter sein, je geringer

die Affinität des Metalles zum Sauerstoff ist; daher gelingt es mit leichter Mühe bei den edlen Metallen, während bei den unedlen der Eingriff um so stärker sein muss, je grösser ihre Affinität zum Sauerstoff. Als kräftiges Reduktionsmittel dient zu dem Zweck besonders der Wasserstoff bei gleichzeitiger Gluthitze, und namentlich auch die Kohle unter den gleichen Bedingungen (Lötrohrprobe auf Kohle, Gewinnung der Metalle in grossem Massstabe). Manche Metalle werden aus Lösungen ihrer Salze auch durch ein anderes, und zwar elektropositiveres freies Metall, das man in die Lösung bringt, reduziert und ausgeschieden (Platzwechsel: blankes Eisen oder Zink macht z. B. Kupfer aus Kupfervitriollösung frei u. s. w.). Das wichtigste Mittel zur Gewinnung freier Metalle durch Zerlegung ihrer Sauerstoff- oder Salzverbindungen bildet endlich der galvanische Strom (cf. im allgem. Teil über Elektrolyse), wobei das Metall stets am negativen Pol des Stromkreises ausgeschieden wird (Galvanoplastik von eminenter technischer Bedeutung, galvanische Versilberung etc.).

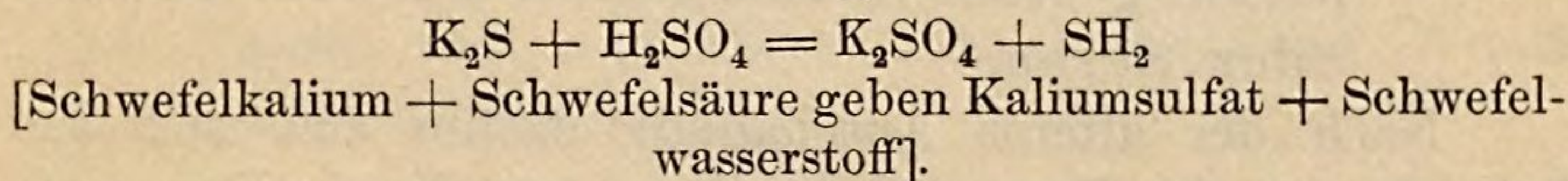
Die Schwefelmetalle (Schwefelbasen). — An Stelle des Sauerstoffs vermag der gleichfalls 2-wertige Schwefel vielfach zu analogen Verbindungen substituierend einzutreten. So entstehen an Stelle der Metalloxyde die wichtigen Schwefelmetalle, die sich vielfach jenen analog verhalten. Die Schwefelmetalle der Alkalien (wie K_2S etc.) und alkalischen Erden sind in Wasser löslich und verhalten sich wie starke Basen. Die Schwefelverbindungen der schweren Metalle sind dagegen in Wasser unlöslich, eine Thatsache, überaus wichtig für den analytischen Chemiker, genau wie die Fällbarkeit der schweren Metallsalzlösungen durch Laugen. Aus den gelösten Salzen der schweren Metalle werden die entsprechenden Schwefelmetalle, sei es durch Schwefelwasserstoff, sei es durch lösliche Schwefelalkalien, gefällt. Die Metalle verhalten sich

nur insofern verschieden, als die Schwefelverbindungen der einen in Säuren unlöslich sind (von diesen löst sich ein Teil in Schwefelalkalien, der andere nicht), die der übrigen dagegen in Säuren löslich oder, richtiger gesagt, durch Säuren unter Auflösung zersetzlich. Erstere sind daher aus sauren Lösungen der Metallsalze durch SH_2 fällbar, letztere nur aus alkalischer (ammoniakalischer) Lösung durch SH_2 oder Schwefelkalium resp. Schwefelammonium (lösliche S-Verbindung des Ammoniums).

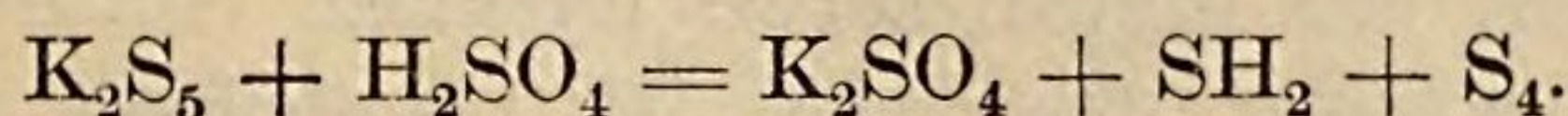
So ergibt sich für sämtliche Schwefelmetalle folgendes Schema:

Schwefelmetalle:			
löslich in Wasser	unlöslich in Wasser		
	unlöslich in Säuren		löslich in Säuren
	löslich in Schwefelalkali	unlöslich in Schwefelalkali	
Metalle der Alkalien und alkalischen Erden.	Antimon ¹⁾ Arsen ¹⁾ Zinn Gold Platin.	Quecksilber Silber Blei Kupfer Cadmium Wismut.	Eisen Nickel Kobalt Mangan Zink.

Sämtliche Schwefelmetalle, welche in Wasser oder in Säuren löslich, entwickeln mit freien, genügend starken Säuren Schwefelwasserstoffgas, wobei es sich um eine Wechselersetzung handelt; z. B.:

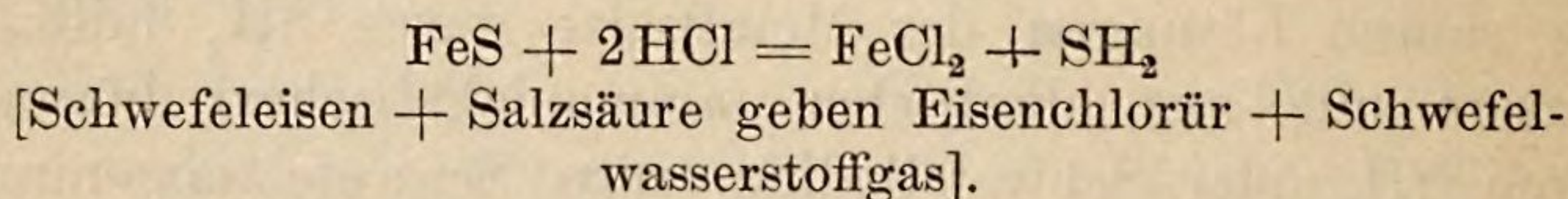


Bei den sogenannten Mehrfach-Schwefel-Metallen fällt ausserdem noch sehr fein verteilter Schwefel, der in Wasser unlöslich ist, als nahezu weisser Niederschlag (Schwefelmilch) aus; z. B.:



¹⁾ Das Antimon und Arsen verhalten sich in Betreff ihrer Schwefelverbindungen den Metallen ganz analog.

In jedem Falle wird dabei zugleich das Salz des Metalles mit der betreffenden Säure (in den obigen Beispielen also Kaliumsulfat) gebildet. Es ist dies demnach auch ein Weg zur Herstellung der bezüglichen Metallsalze; z. B.:



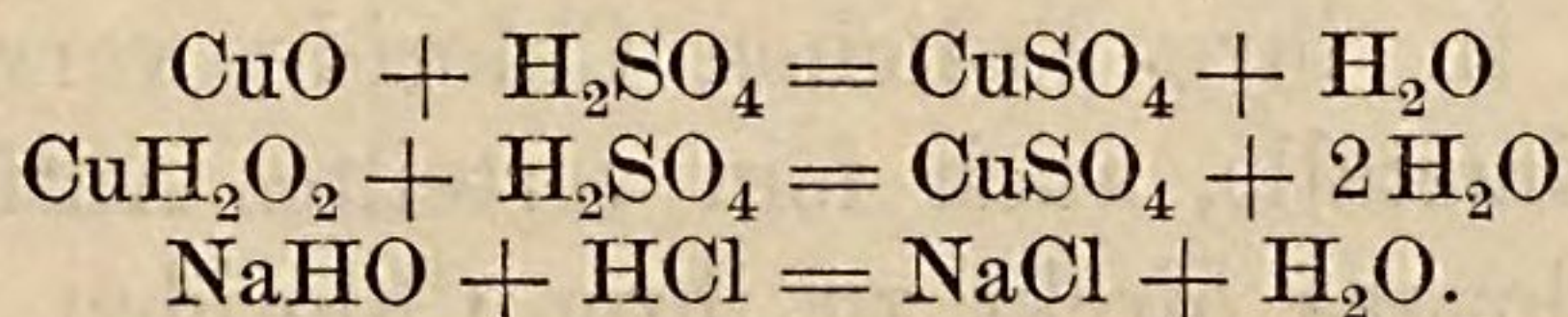
Die Bildung der Salze. — Für die Gewinnung der einfachen Metallsalze giebt es im allgemeinen folgende Wege, die aber nicht alle in allen Fällen benutzbar sind:

1. Einwirkung der freien Säuren auf die Oxyde oder Oxydhydrate (in manchen Fällen auch auf die Schwefelbasen, cf. oben);
2. Einwirkung der freien Säuren auf das freie Metall;
3. Einwirkung des freien elektropositiveren Metalles auf ein gelöstes Salz eines anderen, elektronegativeren Metalles (Platzwechsel, cf. oben);
4. Direkte Vereinigung der Halogene (Chlor etc.) mit freien Metallen (selten).
5. Wechselersetzung zweier Salze aus verschiedenen Metallen und Säuren; Zersetzung eines Salzes durch stärkere Säuren oder Basen.

Nach der älteren Anschauung dachte man sich das Salz als aus der Base und der Säure bestehend, diese Auffassung ist indes nicht zutreffend. Betrachtet man z. B. die Formel des Kaliumsulfates (K_2SO_4), so sieht man, dass dasselbe von dem Oxyd (K_2O) nur den vom O befreiten Rest (K_2), also das Metall selbst enthält, von der Schwefelsäure (H_2SO_4) nur den vom H_2 befreiten Rest (SO_4). Daher nennt die neuere Nomenklatur das Salz „schwefelsaures Kalium (nicht Kali), latein. *Kalium sulfuricum*.

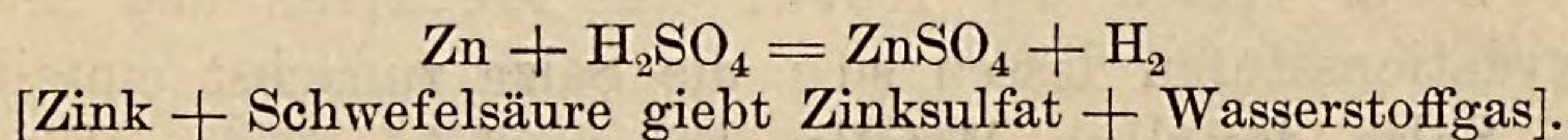
Das (einfache) Metallsalz besteht also als binäre Verbindung aus dem elektropositiven Metall- und dem elektronegativen Komponenten des Säurerestes (der auch ein Halogen sein kann, z. B. $\text{KCl} = \text{Kaliumchlorid}$ oder Chlorkalium).

Bei der Einwirkung der Säure auf die Oxyde oder Oxydhydrate findet keine Addition, sondern stets eine Wechselzersetzung, d. h. Salzbildung unter Wasserabscheidung statt; z. B.:

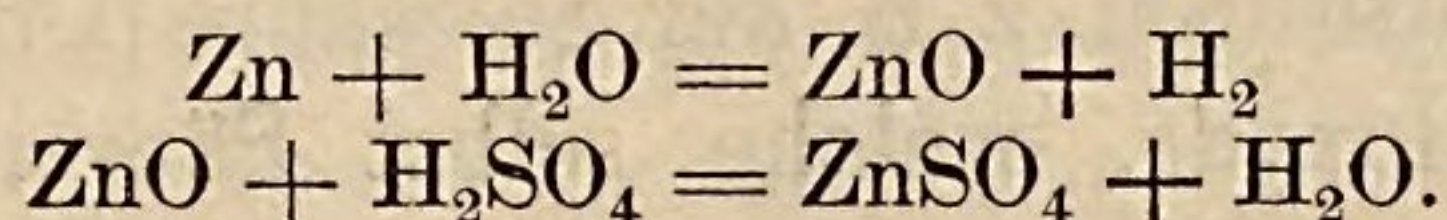


Ganz analog ist, wie oben bereits angegeben, der Vorgang der Zersetzung der Schwefelmetalle durch eine Säure, nur dass dabei ausser dem Metallsalz statt H_2O (Wasser) H_2S (Schwefelwasserstoff) entsteht.

Bei der Einwirkung von Säuren auf das freie Metall geschieht die Salzbildung derart, dass das Metall an die Stelle des Wasserstoffs der Säure tritt, welcher dabei als Gas frei wird, z. B.:



Oft vollzieht sich der Vorgang rascher, wenn Wasser zugegen, also die Säure nicht zu konzentriert ist: es verlaufen dann die Vorgänge der Wasserzersetzung durch das Metall (Oxydbildung, cf. oben) und der Vereinigung des Oxydes mit der Säure zum Salz (unter Wasserabspaltung) nebeneinander:



Wählt man als Säure die Salzsäure, so ist der Vorgang ganz analog, nur wird als Salz natürlich das Chlorid gebildet. Infolge der Wasserstoffentwicklung können bei dem Vorgang energische Reduktionen stattfinden, die unter Umständen auch die anwesende Säure selbst erleiden

kann, z. B. die Salpetersäure bei Berührung mit Kupfermetall (rote Dämpfe).

Nicht alle freien Metalle lösen sich in jeder freien Säure: z. B. Blei, Silber und Quecksilber lösen sich nicht in Schwefelsäure, wohl in Salpetersäure; Gold und Platin lösen sich auch in Salpetersäure nicht, wohl aber in einem Gemisch von starker Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser), wobei aber das frei werdende Chlor (durch Oxydation der Salzsäure) das lösende Agens bildet und die Metalle in ihre löslichen Chloride verwandelt. Die freien Alkalimetalle, auch fein verteiltes Antimon, können sich mit Chlorgas direkt zu ihren Chloriden vereinigen.

Die Salze. — Die Zahl der Salze ist eine überaus grosse und ihre Eigenschaften äusserst mannigfaltige. Die Salze verhalten sich verschieden je nach der Natur des Metalles und der Säure, ausserdem aber (was besonders zu beachten ist) je nach dem Verhältniss des einen Komponenten zum andern.

ad a. Nach der Natur des Metalles und seiner Oxydationsstufen lassen sich die Salze zunächst einteilen. Die Salze desselben Metalles haben stets gewisse Eigenschaften gemeinsam, wenn sie auch wieder je nach der Qualität der Säure und anderen Umständen in mancher Hinsicht, z. B. in Betreff der Krystallform, der Löslichkeit etc., sich verschieden verhalten können. — Bildet das Metall mehrere Oxydationsstufen (Oxydul, Oxyd), so pflegt es auch mehrere Reihen von Salzen zu bilden, auch mit den Wasserstoffsäuren, z. B. der Salzsäure (Chlorür, Chlorid). — Die Metalloxyde, welche selbst Säuren sind, bilden natürlich Salze durch Verbindung mit Basen (z. B. übermangansaures Kalium, chromsaures Blei u. s. w.).

Für das chemische, wie für das pharmakologische Verhalten der Salze eines und desselben Metalles kommt es immer darauf an, ob bei der hydrolytischen Spaltung freies Metallion entsteht, was bei einfachen, in Wasser

löslichen Salzen immer der Fall ist¹⁾), bei Doppelsalzen aber nicht immer der Fall zu sein braucht.

ad b. Nach der Natur des Säurekomponenten teilt man die Salze in Sulfate, Chloride, Nitrate etc. etc. (cf. oben bei den Säuren). Solche Gruppen von Salzen zeichnen sich doch meist trotz der Verschiedenheit ihrer Basen durch gewisse gemeinsame Merkmale aus. So kennt man z. B. kein in Wasser unlösliches Nitrat; die Sulfate sind geneigt, gewisse Doppelsalze (Alaune) zu bilden, auch die Chloride, Jodide etc. sind dazu sehr geneigt, und diese Doppelsalze sind meist durch Löslichkeit ausgezeichnet, auch wenn der eine Komponent an sich unlöslich ist. Davon giebt es jedoch Ausnahmen, z. B. sind so manche Doppelsalze des an sich leicht löslichen Platinchlorids und Goldchlorids als schwer löslich zu bezeichnen.

Alle chlorsauren, überchlorsauren, bromsauren, salpetersauren Salze u. dgl. verpuffen auf Kohle, d. h. sie explodieren beim Erhitzen unter starker Gasentwicklung (cf. unten).

Die aus den Wasserstoffsäuren gebildeten Salze sind selbstverständlich O-frei (Haloidsalze: Chloride, Jodide, Bromide, Fluoride), die Salze der Sauerstoffsäuren dagegen stets O-haltig (Oxysalze); z. B.:

KCl = Chlorkalium (Haloidsalz), auch Kaliumchlorid genannt,
 KClO^3 = chlorsaures Kalium (Oxysalz), auch Kaliumchlorat genannt.

[Ersetzt man in gewissen Oxysalzen sämtlichen O durch Schwefel, so erhält man die sogenannten Sulfo-
 salze; z. B.:

Na_3SbO_4 — antimonisches Natrium

Na_3SbS_4 — sulfoantimonisches Natrium

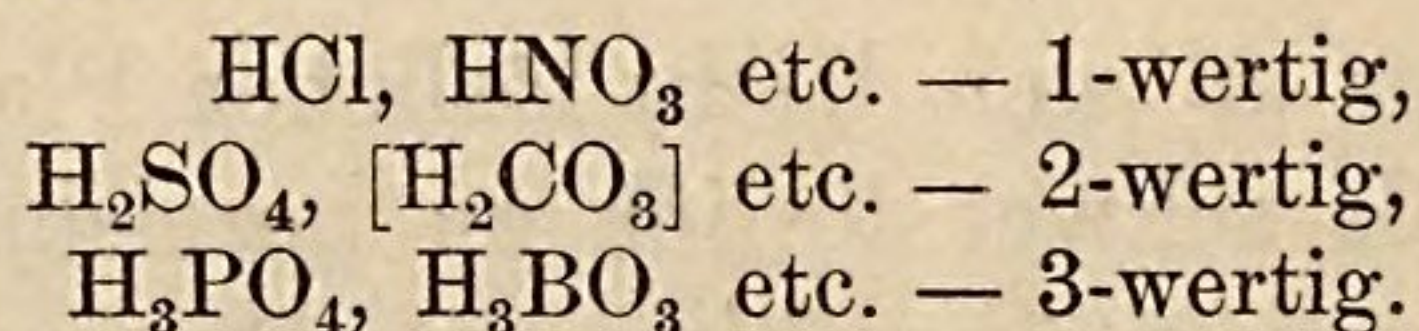
oder Antimonsulfid-Schwefelnatrium (Sulfosalz)].

ad c. Nach dem Verhältnis des Metall- und Säurekomponenten in den Salzen teilt man die letzteren, was besonders zu beachten ist, in verschiedene Gattungen und spricht von neutralen, sauren und basischen

¹⁾ Die Verbindungen mancher Metalle, namentlich des Quecksilbers, widerstehen allerdings bei der Lösung der Dissociation in Jone in hohem Grade.

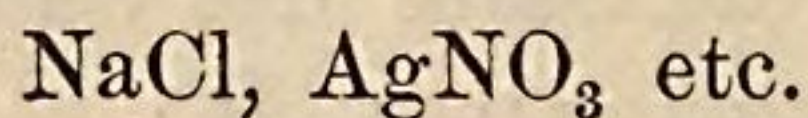
Salzen. Es muss vor allem vorausgeschickt und kann nicht genug betont werden, dass diese Bezeichnungen an sich mit der neutralen, sauren oder alkalischen Reaktion der Salze gar nichts zu thun haben. Von der letzteren wird weiter unten die Rede sein; die obigen Ausdrücke in Betreff der Salze beziehen sich nur auf das Mengenverhältnis zwischen dem Metall- und dem Säurekomponenten im Salze, während die Reaktion wesentlich von der Stärke der Säure resp. Base abhängig ist.

Die Säurehydrate (cf. dort) bezeichnet man entweder als einwertig (einbasisch) oder als mehrwertig je nach der Anzahl der durch Metalle vertretbaren H-Atome im Säuremolekül; z. B.:

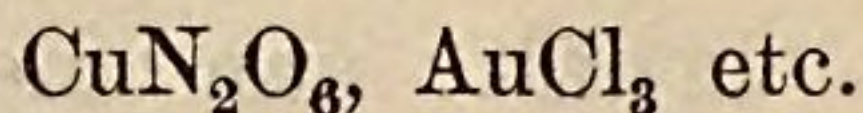


Ein Salz heisst neutral, wenn sämtliche H-Atome der Säure durch Metall ersetzt sind, sauer dagegen, wenn nur ein Teil ersetzt ist.

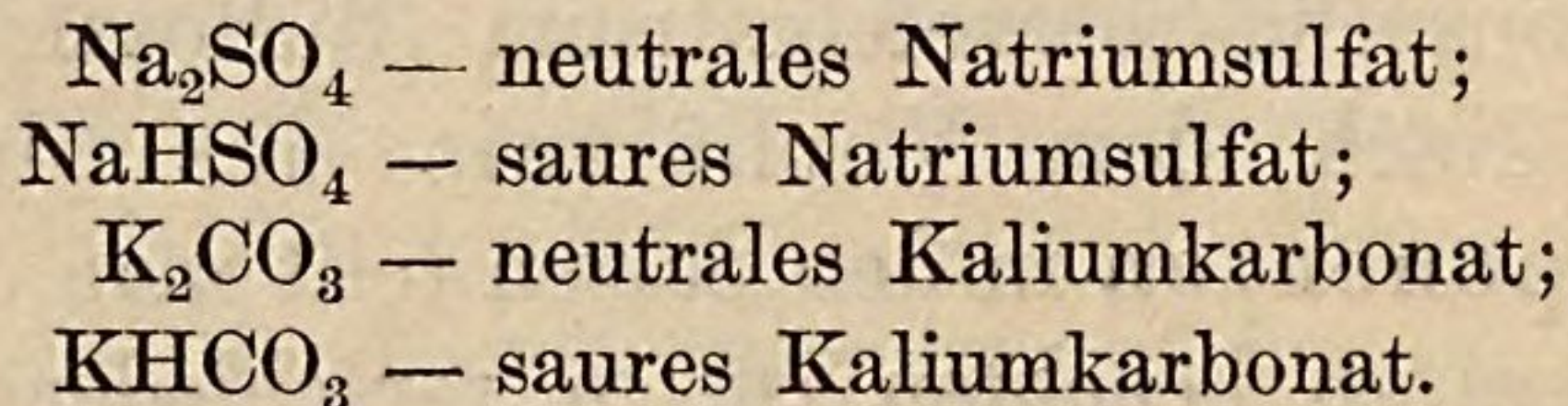
Die einwertigen Säuren können daher saure Salze eigentlich nicht bilden:



sind neutrale Salze. Ein mehrwertiges Metall verbindet sich mit einer seiner Wertigkeit entsprechenden Zahl einwertiger Säuremoleküle; z. B.:



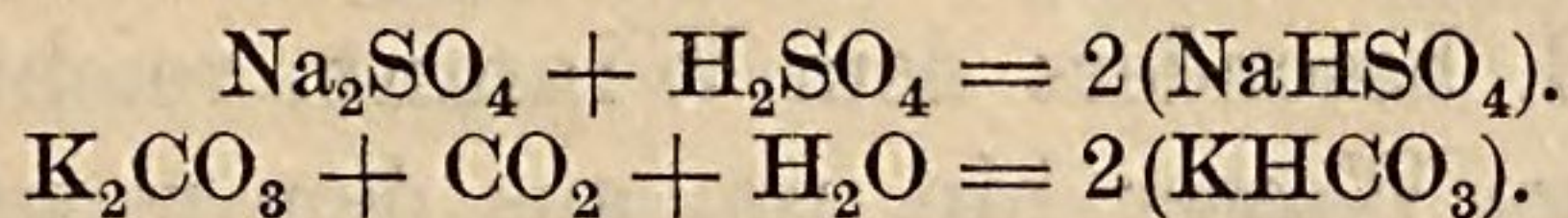
Die zweiwertigen (2-basischen) Säuren geben mit den einwertigen Metallen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure; z. B.:



In den sauren Salzen ist also nur halb so viel Metall, daher relativ doppelt so viel Säure¹⁾ enthalten,

¹⁾ Wir sprechen wiederholt der Kürze halber von der Säure im Salze, korrekterweise wäre immer nur vom „Säurerest“ zu sprechen.

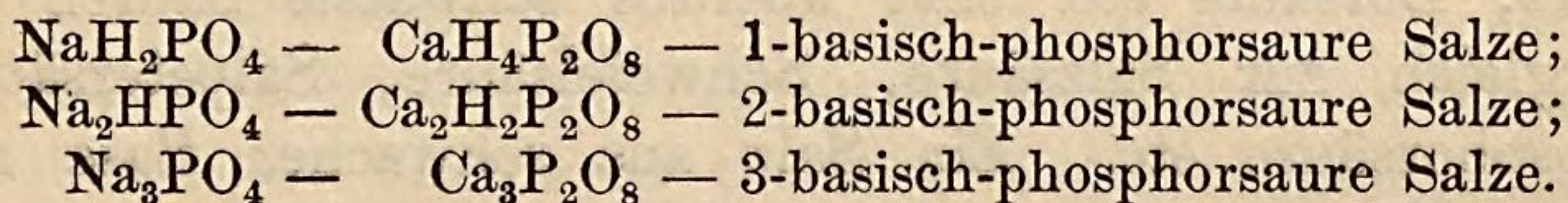
als in den neutralen, weshalb sie auch wohl doppelt-saure genannt werden. Man kann sie sich vorstellen als entstanden aus dem neutralen Salze + 1 Molekül der Säure; z. B.:



Daher können sie auch in das neutrale Salz + 1 Molekül der Säure zerfallen: erhitzt man z. B. saures Kaliumkarbonat (doppelt-kohlensaures Kalium), so hinterbleibt einfach kohlensaures Salz (neutrales) und Kohlensäure + Wasser gehen davon:

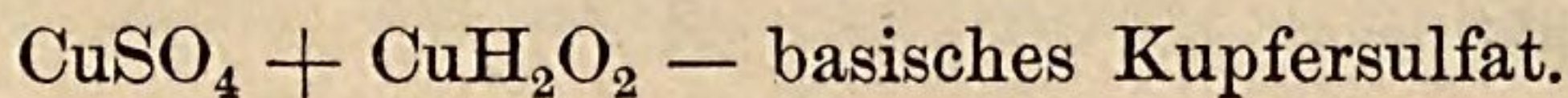


Die dreiwertigen (3-basischen) Säuren bilden drei Reihen von Salzen, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome H durch Metall ersetzt werden. Bei zweiwertigen Metallatomen ist die Formel der Säure zu verdoppeln; z. B. aus der 3-basischen (Ortho-)Phosphorsäure (H_3PO_4) ergeben sich:



Die 1- und 2-basischen sind saure Salze, die 3-basischen neutrale. Dies hat jedoch, um es nochmals zu betonen, durchaus nichts mit der Reaktion der bezüglichen Salze zu thun: von den Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Natrium reagieren, z. B. das 1-basische Salz sauer, das 2- und 3-basische alkalisch.

Die sogenannten basischen Salze lassen sich ansehen als gebildet aus dem neutralen Salze + dem Oxyd oder Hydroxyd des gleichen Metalles; z. B.:



In gleicher Weise entstehen auch basische Chloride u. dgl. Die basischen Salze der Metalle sind meist durch Schwerlöslichkeit (wie die Metallbase selbst) ausgezeichnet, wenn gleich mit Ausnahmen (z. B. das basische Bleiacetat, Bleiessig genannt, ist in Wasser löslich). Sie entstehen leicht, wenn das gelöste Neutralsalz eines schweren Metalles

mit einer ungenügenden Menge einer Lauge (stärksten Base) versetzt wird: dabei wird aus einem Teil des Metallsalzes die Metallbase frei, um sich mit dem anderen Teile zu einem basischen Salz zu vereinigen. Bei gewissen Metallen, z. B. besonders dem Wismut, reicht schon eine grössere Menge Wasser hin, um aus dem in wenig Wasser gelösten neutralen Salze ein basisches zu machen, welches unlöslich ist und daher als Niederschlag ausfällt. Man sagt deshalb, die wässrige oder saure Lösung neutraler Wismutsalze werde durch viel Wasser gefällt. Jene schwerlöslichen basischen Wismutsalze sind von praktisch-arzneilicher Bedeutung.

Die Reaktion der Salze hängt von dem Verhältnis der Stärke der Base und Säure, die sich zum Salze vereinigen, dann aber auch von der relativen Menge beider in dem Salze ab. Die Alkalimetalle bilden die stärksten Basen, die schweren Metalle weit schwächere; die Kohlensäure, Borsäure etc. sind überaus schwache Säuren im Vergleich zur Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure etc. Ein Salz aus schwacher Base mit starker Säure kann sauer reagieren, auch wenn es nach seiner Zusammensetzung den neutralen Salzen angehört (z. B. Thonerdesulfat, Eisensulfat etc.). Ein Salz dagegen, das aus einer starken Base mit ganz schwacher Säure entstanden ist, kann alkalisch reagieren, oft sogar dann, wenn es seiner Konstitution nach ein saures ist; z. B. reagieren alkalisch:

K_2CO_3 (neutrales Kaliumkarbonat),
 Na_3PO_4 (3-basisch phosphorsaures Natrium),

aber selbst:

$KHCO_3$ (saures Kaliumkarbonat),
 Na_2HPO_4 (2-basisch-phosphorsaures Natrium).

Das letztere Beispiel zeigt, dass ein Salz trotz starker Säure doch alkalisch reagieren kann, wenn es das Metall, welches eine starke Base bildet, in relativ grösserer Menge enthält. Die alkalisch reagierenden Salze, besonders

die Alkalikarbonate, verhalten sich nach vielen Richtungen hin ganz wie die Alkalien selbst, etwa wie eine verdünntere Kalilauge; dasselbe gilt auch von den Alkalisalzen schwacher organischer Säuren, namentlich den Seifen (fettsauren Alkalien).

Umgekehrt können Salze trotz sehr starker Basen doch sauer reagieren¹, wenn sie eine nicht zu schwache Säure in relativ grösserer Menge enthalten, also auch der Konstitution nach saure Salze sind (z. B. saures weinsaures Kalium, 1-basisch phosphorsaures Natrium u. s. w.). Immerhin ist aber daran festzuhalten, dass sich die Bezeichnung „saures Salz“ nicht auf die Reaktion, sondern ausschliesslich auf die Konstitution erstreckt. Mit der letzteren stimmt eben die Reaktion keineswegs in allen Fällen überein.

Sauer reagierende Salze verhalten sich nach vielen Richtungen hin wie verdünnte Säuren und besitzen ganz analoge Eigenschaften.

Von den Doppelsalzen (meist aus zwei Metallen und einer Säure resp. zwei einander ähnlichen Säuren bestehend) haben wir bereits wiederholt zu sprechen Gelegenheit gehabt. Sie sind meist löslich, obschon es auch unlösliche giebt, z. B. die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (Trippelphosphat), und schwer lösliche, wie den Platinsalmiak oder das weinsaure Antimon-Kalium (Brechweinstein). Von den Alaunen war oben bereits die Rede.

Ein sehr beträchtlicher Teil der Salze ist der Krystallisation fähig, in sehr verschiedenen Formen, die sich auf sechs Hauptkrystallsysteme¹) (regulär, qua-

¹) Analog zusammengesetzte Verbindungen zeigen häufig die gleiche Krystallform, welches Verhältnis man als Isomorphismus bezeichnet; es kann unter Umständen zur Feststellung der Atomgewichte benutzt werden. — So manche Substanzen können übrigens allotrop auftreten, d. h. je nach Umständen in verschiedener Krystallform, andere Substanzen besitzen eine krystallinische und eine amorphe Modifikation, von denen die eine in die andere übergehen kann, was bisweilen zu eigenartigen

dratisch, rhombisch, hexagonal, monoklinisch oder klinorhombisch, triklinisch) zurückführen lassen. Sehr viele Salze bedürfen zur Bildung der Krystallform des sogenannten Krystall- oder Hydratwassers, dessen Mengen pro Molekül des Salzes sehr verschieden sein können. Erhitzt man das Salz, so schmilzt es erst in seinem Krystallwasser, letzteres verdampft allmählich, und das Salz hinterbleibt als starre, amorphe, pulverisierbare Masse, die zum Teil bei höherer Temperatur zu erneutem Schmelzen gebracht werden kann. Solche durch Erhitzen wasserfrei gemachte Salze werden als gebrannte, trockene oder kalcinierte bezeichnet (z. B. gebrannter Alaun, kalcinierte Soda u. s. w.). Viele Salze (wie Eisenvitriol, Soda u. s. w.), verlieren schon beim Stehen an der Luft ihr Krystallwasser allmählich (Verwitterung), werden dabei undurchsichtig oder zerfallen zu einem feinen Pulver.

Manche Salze krystallisieren zwar ohne Hydratwasser, aber die Krystalle schliessen mechanisch etwas Wasser ein, so dass sie beim Erhitzen durch die Vergasung des Wassers zerspringen (verknistern, dekrepitieren), z. B. das Kochsalz u. a.

Über die Löslichkeit der Salze in Wasser lässt sich in Kürze etwa folgendes angeben:

Die Salze der Alkalimetalle sind fast alle leicht löslich; schwer löslich ist fast nur das saure weinsaure Kalium¹⁾ und das Kaliumplatinchlorid, ein Doppelsalz.

Die Metalle der Erdalkalien bilden unlösliche Karbonate; die Sulfate sind: vom Baryum total unlöslich, vom Calcium schwerlöslich, vom Magnesium leicht löslich. Unlöslich sind ferner: die 3-basisch-phosphorsauren und die oxalsauren¹⁾ Salze des Calciums und Baryums, der oxalsaure Kalk ist sogar in Essigsäure¹⁾ unlöslich.

Erscheinungen führt (z. B. Trübwerden von Bonbons aus geschmolzenem und erstarrtem Zucker u. s. w.).

¹⁾ Die Weinsäure, Essigsäure, Oxalsäure sind als Kohlenstoffverbindungen organische Substanzen (cf. den organ. Teil).

Was die schweren Metalle anlangt, so sind die Nitrate durchweg löslich, grösstenteils auch die essigsauren Salze; unlösliche Chloride bilden das Blei, Silber und Quecksilberoxydul (Chlorür), ein unlösliches Sulfat bildet nur das Blei. Genaueres in dieser Hinsicht ergibt sich aus der am Schluss des anorganischen Teiles folgenden Übersicht der Reaktionen der Metalle.

In praktisch-medizinischer Hinsicht sind namentlich folgende Salze von Wichtigkeit:

vom Kalium: das Karbonat (Pottasche) und Bikarbonat,
das Sulfat,
das Nitrat,
das Chlorat (chlorsaures Salz!),
das Chlorid,
das Jodid,
das Bromid,
das Bichromat,
das Permanganat,
das Acetat (essigsaures Salz),
das Tartrat und Bitartrat (weinsaure Salze),
das Sulfid (Schwefelkalium);

vom Natrium: das Karbonat (Soda) und Bikarbonat,
das Chlorid (Kochsalz),
das Nitrat,
das Phosphat,
das Sulfat,
das Thiosulfat (unterschwefligsaures Salz),
das Bromid,
das Jodid,
das Acetat,
das Natrium-Kaliumtartrat (Seignettesalz,
Doppelsalz);

vom Lithium: das Karbonat und Chlorid,

vom Ammonium: das Karbonat,
das Chlorid,
das Bromid,
das Acetat;

vom Calcium: das Karbonat,
das Phosphat,
das Sulfat,
das Hypochlorit;

- vom Magnesium: das Karbonat,
das Citrat (citronensaures Salz),
das Sulfat;
vom Aluminium: das Sulfat,
das Acetat,
der Alaun (Doppelsalz mit Kalium);
vom Arsen: das Kaliumarsenit;
vom Antimon: der Brechweinstein (Doppelsalz mit Kalium
und Weinsäure),
das Sulfid;
vom Eisen: das Karbonat,
das Sulfat,
das Chlorür und Chlorid,
das Jodid,
Salze mit organischen Säuren (Essigsäure,
Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure);
vom Wismut: das basische Nitrat,
das basische Salicylat (organische Säure) u. a.;
vom Zink: das Sulfat,
das Chlorid,
das Acetat;
vom Kupfer: das Sulfat;
vom Blei: das neutrale und basische Acetat,
das Karbonat,
das Jodid,
Salze mit organischen Säuren (Fettsäuren);
vom Silber: das Nitrat;
vom Quecksilber: das Chlorür und Chlorid,
das Jodid,
das Amidochlorid (Doppelverbindung mit
Ammoniak),
das Cyanid (organische Verbindung).
-

Die Wasserstoffverbindungen. — Der Wasserstoff besitzt eine stärkere Affinität zu der Mehrzahl der Nichtmetalle, mit denen er wichtige Verbindungen bildet. Die der Halogene (Chlor, Brom, Jod, Fluor) haben wir bereits als die entsprechenden Wasserstoffsäuren kennen gelernt; die des Sauerstoffs ist bekanntlich das Wasser (H_2O), von dessen hochwichtigen Eigenschaften und Energien, als Lösungsmittel, als Erzeuger der hydrolytischen Spal-

tungen, als Vermittler der osmotischen Bewegungen und der sogenannten Fermentwirkungen bereits im allgemeinen Teile die Rede war. Ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas (Knallgas) verbindet sich beim Anzünden direkt zu Wasser unter heftiger Explosion. Eine weitere H-Verbindung des Sauerstoffs, das Wasserstoffhyperoxyd (H_2O_2), ist sehr unbeständig, zerfällt leicht in Sauerstoff und Wasser und wirkt daher oxydierend.

Von hervorragender Wichtigkeit sind die Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs: eine sehr eigenartige erst neuerdings hergestellte Verbindung, die eigentlich zu den H-Säuren (Salzsäuregruppe) gehört, ist das Azoimid (Stickstoffwasserstoffsäure: N_3H), von der Konstitution $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$. Der Wasserstoff ist durch Metalle ersetzbar, wodurch Salze entstehen, die den Chlormetallen entsprechen, z. B. AgN_3 (Stickstoffsilber); die Säure und ihre Salze sind sämtlich sehr explosiv.

Die wichtigste Wasserstoffverbindung des Stickstoffs bildet das oben bereits (beim Ammonium) erwähnte, in Wasser leicht lösliche, gasförmige Ammoniak (NH_3), welches eine sehr starke Base bildet ($\text{NH}_4\cdot\text{HO}$). Man gewinnt das Ammoniak leicht aus den Ammoniumsalzen, wenn man sie mit Kali, Natron oder Kalk erhitzt.

Vom Ammoniak leitet sich durch Hydroxylierung das Hydroxylamin ($\text{NH}_2\cdot\text{OH}$) ab, dagegen erhält man durch Oxydation des Ammoniaks die salpetrige und schliesslich die Salpetersäure, eine Thatsache, die für die Aufnahme des Stickstoffs von seiten der Pflanzen von der grössten Bedeutung ist. Durch die Fäulnis organisierter Materien bildet sich Ammoniak, das in der Luft jene Oxydation erleidet, vermöge deren die atmosphärischen Niederschläge kleine Mengen von Verbindungen der salpetrigen und Salpetersäure enthalten, welche so in den Boden übergehen. Durch Verdoppelung des Ammoniaks, (jedoch nur auf Umwegen darzustellen), entsteht die Verbindung $\text{NH}_2\text{—NH}_2$, das sogenannte Hydrazin oder Diamid,

wichtig für die Herstellung gewisser organischer Verbindungen (z. B. Phenylhydrazin, cf. im organischen Teil).

Die Verbindungen des H mit dem Schwefel, Phosphor und Arsen sind Gase, wie der H selbst leicht brennbar (die des Phosphor sogar an der Luft von selbst entzündbar), alle drei sehr übelriechend (während reiner H geruchlos), chemisch indifferent, d. h. weder Säuren noch Basen, jedoch hochgiftig. — Schwefelwasserstoff (SH_2) erhält man durch Einwirkung von Säuren auf gewisse Schwefelmetalle (cf. oben), AsH_3 analog durch Einwirkung einer Säure auf ein Arsenmetall (entwickelt man aus Metall, Zink und Säure Wasserstoffgas und fügt irgend eine Sauerstoffverbindung des Arsens hinzu, so wird letztere durch den Wasserstoff reduziert und es entwickelt sich AsH_3 ; hierauf beruht die wichtigste Methode zur Erkennung minimaler Arsenmengen [selbst $\frac{1}{100}$ Mgm.] im sogenannten Marsh'schen Apparate). Dem AsH_3 verhält sich der Antimonwasserstoff ganz analog. Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff (PH_3) entwickeln sich bei der Fäulnis organisierter S- oder P-haltiger Materien, sobald nicht genügend Sauerstoff vorhanden ist, um den Schwefel und Phosphor zu oxydieren. Von den H-Verbindungen des Kohlenstoffs wird im organischen Teile die Rede sein.

Die explosiven Verbindungen. — Verbinden sich zwei Elemente, welche als solche gasförmig sind und deren Affinität zu einander keine bedeutende ist, zu festen oder flüssigen Verbindungen, so sind letztere meist in hohem Grade explosiv, d. h. sie werden durch Erhitzen, Reiben, Stossen und andere Einwirkungen leicht in ihre Elemente zerlegt, zersetzt, und die frei werdenden Gase, durch den chemischen Prozess meist noch stark erhitzt, sind bestrebt, einen enormen Raum im Vergleich zur ursprünglichen Verbindung einzunehmen, üben also einen sehr starken Druck aus und räumen mechanische Hindernisse aus dem Wege (Sprengwirkung). Dies gilt besonders von allen

Nitro-(NO_2 -)Verbindungen, auch solchen mit organischen Stoffen (Nitroglycerin [liefert durch Mischen mit Kieselguhr das Dynamit] Nitrocellulose oder Schiessbaumwolle etc.). Im gewöhnlichen Schiesspulver ist der explosive Bestandteil das Kaliumnitrat (KNO_3), vermischt mit Kohle, die die Explosion begünstigt, und mit Schwefel, der die leichte Entzündbarkeit des Gemenges bedingt. Der Grund der Explosionsfähigkeit ist hier also der Umstand, dass Verbindungen des O mit dem N sehr labile sind. Aus analogem Grunde ist z. B. der flüssige Chlorstickstoff (NCl_3) ein höchst explosiver Körper; auch die Chlorsäure (Kaliumchlorat) ist explosionsgefährlich. Explosive Stoffe sind also stets auch feuergefährlich, es giebt aber auch sehr feuergefährliche Substanzen, die nicht eigentlich explosiv sind, so z. B. der freie krystallisierbare (gelbe) Phosphor, der schon durch leichtes Reiben oder Stossen an der Luft sich entzündet, d. h. mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung sich vereinigt (verbrennt). Auch der freie Schwefel verbrennt sehr leicht, ist aber doch nicht eigentlich feuergefährlich, weil er nur durch Erhitzen an der Luft, nicht durch Reiben oder Stossen entzündet wird.

Übersicht über wichtige, durch Anwendung von Hitze festzustellende Eigenschaften anorganischer Körper (Reaktionen auf trockenem Wege, analytische Vorprüfung).

Es **schmelzen leicht**: fast alle Salze der Alkalien und einige der alkalischen Erden; auch manche Silicate mit anderen Metallen. — Borax, Alaun blähen sich auf, Kochsalz u. a. dekrepitieren. Neutrale Salze der Alkalien und alkalischen Erden färben nach starkem Glühen Curcumapapier braun.

Es sind **unschmelzbar**: die einfachen Salze der Erden und die meisten der alkalischen Erden. — Von wichtigen Metallen sind die der Eisen-Gruppe (Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt) und die der Platin-

gruppe vor dem Lötrohr unschmelzbar; Gold, Silber und Kupfer schmelzen schwer, alle übrigen leicht. Antimon, Wismut, Blei, Zink und Kadmium geben dabei Beschläge durch Oxydbildung.

Es sind **leicht flüchtig** (d. h. es verwandeln sich schon bei mässigem Erhitzen ohne Zersetzung in Dampf- form): Verbindungen des Ammoniaks, Quecksilbers und manche des Arsens, ferner viele freie Säuren, das Wasser und der Schwefel.

Es **verbrennen** beim Erhitzen an der Luft mit Licht- erscheinung: der Schwefel (blaues Licht), der Phosphor, die Kohle, manche leicht oxydable freie Metalle (z. B. Magnesium), namentlich in Pulver- form. — Alle organischen Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen, meist unter Kohleabscheidung (Schwärzung).

Es **verpuffen** auf Kohle erhitzt: die salpetersauren, chlorsauren, jodsauren, bromsauren, über- chlorsauren Salze etc.

Es **färben durch ihre Dämpfe** die nicht leuchtende Gasflamme gelb: Natrium und seine Verbindungen; violett: Kalium; karmin: Lithium, Strontium; gelb- rot: Calcium; gelbgrün: Baryum; grün: Kupfer, Borsäure; blau: Arsen, Antimon.

Perlen aus geschmolzenem Borax etc. werden durch viele Körper, besonders Metallverbindungen, in verschiedener Weise gefärbt (natürl. Edelsteine, farbige Gläser, Glasmalerei und Emaillierung).

Völlig unlösliche Verbindungen werden zum Zweck der folgenden Untersuchung (auf nassem Wege) durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen (z. B. Baryumsulfat giebt dann Alkali- sulfat, löslich in Wasser, und Baryumkarbonat, löslich in ClH als Baryumchlorid. Der erste Teil enthält also die Säure, der zweite das Metall des auf- geschlossenen Salzes).

Trennung der wichtigsten Metalle in Gruppen durch die Gruppen-Reagentien (Reaktionen auf nassem Wege).

(NB. Ist auf mehrere Metalle nebeneinander Rücksicht zu nehmen, so müssen die Niederschläge aus den vorhergegangenen Gruppen stets abgeschieden sein, ehe man ein neues Gruppen-Reagens zusetzt: vor der Prüfung auf Gruppe III [Übersättigen mit Ammoniak] ist dann die Flüssigkeit mit rauchender Salpetersäure zu erwärmen.)

Gruppe I. Metalle, welche durch Chlorwasserstoffsäure als Chloride gefällt werden	Gruppe II. Metalle, welche in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt werden	Gruppe III. Metalle, welche nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak als Hydroxyde gefällt werden	Gruppe IV. Metalle, welche nach Zusatz von Salmiak durch Schwefelammonium als Sulfide gefällt werden	Gruppe V. Metalle, welche in den bisherigen Gruppen nicht gefällt, nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniumcarbonat als Karbonate gefällt werden	Gruppe VI. Metalle, welche in den bisherigen Gruppen nicht gefällt werden	
Silber N. weiss, käsig. Quecksilber (nur in lösl. Oxydulverbindung) N. weiss, amorph. Blei N. weiss, kry- stallinisch, un- vollständig gefällt.	A) N. unlöslich in Schwefelammon.: Quecksilber in Oxydulverbindung. N. schwarz, in Oxyd- verbindung. erst weiss, dann schwarz. Silber N. schwarz. Blei N. schwarz. Kupfer N. schwarz. Cadmium N. gelb. Wismut N. braunschwarz.	B) N. löslich in Schwefelammon.: Antimon N. orange. Arsen N. gelb. Zinn in Oxydulver- bindung. N. braun, in Oxydver- bindung. N. gelb. (Gold) N. schwarz. (Platin) N. schwarz- braun.	Eisen in Oxydverbindung. N. rotbraun. Chrom in Oxydverbindung. N. grün, gallertig. Aluminium N. weiss, gallertig. [NB. Bei Sauerstoff- zutritt fällt allmählich auch das Mangan; bei Gegenwart von Phos- phorsäure fällt auch Magnesium, bei Gegen- wart von Phosphorsäure oder Oxalsäure das Calcium, Strontium und Baryum.]	Eisen N. schwarz. Nickel N. schwarz. Kobalt N. schwarz. Mangan N. fleisch- rötlich. Zink N. weiss.	Baryum N. weiss. Strontium N. weiss. Calcium N. weiss [cf. indes die An- merkung zu Gruppe III].	Magnesium [fällbar durch Natrium- phosphat nach Zusatz von Ammoniak und Salmiak]. Kalium Natrium (Lithium) Ammonium.

Einzelübersicht der Reaktionen der wichtigsten Metalle.¹⁾

(N. bedeutet stets Niederschlag; bisweilen entsteht ein solcher nur langsam, bei sehr kleinen Mengen oft nur als Trübung; seine Beschaffenheit kann krystallinisch, pulvrig, milchig, flockig, käsigt u. s. w. sein.)

Kalium.²⁾

1. Flammenfärbung: violett (durch Kobaltglas beobachten!).
 2. Weinsäure (+ Natriumacetat): N. farblos
 3. Platinchlorid: N. orange
 4. Pikrinsäure: N. gelb
- } (nicht zu verdünnte Lösungen!).

Natrium.²⁾

1. Flammenfärbung: gelb (roter Siegelack erscheint missfarben).
2. Kaliumpyroantimoniat: N. farblos (nicht zu verdünnte Lösung!).

Ammonium.

1. Flüchtigkeit.
 2. Beim Erhitzen mit Natronkalk Entwicklung von NH_3 (Geruch, Mercuronitratpapier schwarz, Kupfersulfatpapier blau, Curcumapapier braun, Nebel bei Annäherung eines in HCl getauchten Glasstabes).
 3. Platinchlorid: N. orange
 4. Weinsäure (+ Natriumacetat):
N. farblos
 5. Nesslers Reagenz (höchst empfindlich): N. gelb.
- } (nicht zu verdünnte Lösungen!).

¹⁾ Eine ausgezeichnete Übung für Anfänger besteht darin, sich bei jeder einzelnen Reaktion die Frage zu beantworten, warum die betreffende Reaktion zustande kommt und wie der chemische Vorgang dabei verläuft, am besten unter genauer Aufzeichnung der chemischen Formelgleichung.

²⁾ Die Alkalimetalle lassen sich besonders mit Hilfe der Spektralanalyse erkennen, wobei das Lithium, welches auch die Flamme prächtig karminrot färbt, sich durch eine ebensolche Linie (nahe von der roten Kaliumlinie) auszeichnet.

Magnesium.

1. Alkalien
Alkalikarbonate } N. weiss (entsteht nicht bei
Ammoniak } Gegenwart von Salmiak!).
Ammoniumkarbonat }
2. Barytwasser } N. weiss (ebenso).
Kalkwasser }
3. Natriumphosphat + Ammoniak + Salmiak: N. weiss,
löslich in Säuren.

Baryum. (Flamme gelbgrün.)

1. Ammoniumkarbonat (+ NH_3): N. weiss.
2. Schwefelsäure oder deren lösl. Salze: N. weiss, unlöslich in Säuren.
3. Gypslösung: N. weiss, sofort entstehend.
4. Natriumphosphat: N. weiss, löslich in HCl oder HNO_3 .
5. Natriumchromat: N. gelb, unlöslich in Essigsäure, löslich in HCl .
6. Kieselfluorwasserstoffsäure: N. weiss.
7. Ammoniumoxalat: N. weiss, schwer löslich in Essigsäure.
8. Das Baryumchlorid und -nitrat sind in absolutem Alkohol unlöslich.

Strontium. (Flamme karminrot.)

1. Ammoniumkarbonat: N. weiss.
2. Schwefelsäure oder deren lösliche Salze: N. weiss.
3. Gypslösung: N. weiss, allmählich entstehend.
4. Ammoniumoxalat: N. weiss, schwer löslich in Essigsäure.
5. Natriumchromat fällt nicht.
6. Das Strontiumchlorid ist in absol. Alkohol löslich, das Nitrat unlöslich.

Calcium. (Flamme gelbbrot.)

1. Ammoniumkarbonat: N. weiss.
2. Schwefelsäure: N. weiss, nur aus konzentrierter Lösung, aus verdünnter mit Alkohol.

3. Gypslösung fällt nicht.
4. Ammoniumoxalat: N. weiss, unlöslich in Essigsäure, löslich in HCl.
5. Natriumphosphat: N. weiss, löslich in Säuren.
6. Das Calciumchlorid und -nitrat sind in absol. Alkohol löslich.

Aluminium.

1. Kalilauge: N. farblos, löslich im Überschuss der Lauge, Lösung durch Kochen nicht verändert, wohl aber durch SH_2 gefällt.
2. Ammoniak (+ Salmiak): N. farblos, wenig löslich im Überschuss.
3. Alkalikarbonate: } N. weiss.
Ammoniumkarbonat: }
4. Schwefelammonium: N. weiss.
5. Natriumacetat: Fällung beim Kochen.
6. Natriumphosphat: N. weiss.
7. Kaliumsulfat: Alaunbildung allmählich.

Chrom. (Gefärbte Verbindungen.)

1. Kalilauge: N. grün, löslich im Überschuss der Lauge, Lösung durch Kochen gefällt.
2. Ammoniak: }
3. Alkalikarbonate: } N. grün.
Ammoniumkarbonat: }
4. Schwefelammonium: }
5. Natriumphosphat: }
6. Oxydation zu Chromsäure (rot) durch Schmelzen mit Salpeter, durch Brom, Natriumhypochlorit oder Bleihyperoxyd (über Chromsäure cf. bei den Säuren).

Eisen.

A. Ferroverbindungen.

1. Kalilauge: } fällen weisslich-grünliches $\text{Fe}(\text{OH})_2$, welches
2. Ammoniak: } leicht in braunes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeht.
3. Schwefelammonium: N. schwarz.

4. Alkalikarbonate: fällen weisses, dann grünliches FeCO_3 , welches bald in braunes Fe(OH)_3 übergeht.
5. Cyankalium: N. hellbraun, löslich im Überschuss des Cyankaliums.
6. Ferricyankalium: N. blau (Turnbulls Blau = $3\text{FeCy}_2 + 2\text{FeCy}_3$) bei Überschuss des Eisensalzes; dagegen entsteht bei Überschuss des Fällungsmittels lösliches Berlinerblau = $\text{FeK(FeCy}_6)$.
7. Ferrocyan kalium: N. weiss ($\text{FeK}_2\text{FeCy}_6$), der sich zu löslichem Berlinerblau allmählich oxydiert.
8. Oxalsäure: N. gelb, löslich in HCl .

B. Ferriverbindungen.

1. Kalilauge:
2. Ammoniak:
3. Alkalikarbonate: } fällen braunes Fe(OH)_3 , unlöslich im Überschuss.
4. Schwefelwasserstoff: reduziert zu Ferrosalzen unter Abscheidung von Schwefel.
5. Schwefelammonium: N. schwarz.
6. Natriumacetat: rotbraune Lösung, zerfällt beim Kochen in Essigsäure und Fe(OH)_3 .
7. Natriumphosphat: N. weissgelb, unlöslich in Essigsäure, löslich in HCl , auch in Ferriacetat.
8. Schwefelcyankalium: blutrote Färbung, verschwindet nicht durch HCl , wohl durch Quecksilberchlorid.
9. Ferrocyan kalium: N. blau von unlöslichem Berlinerblau ($4\text{FeCy}_2 + 3\text{FeCy}_3$); bei Überschuss des Fällungsmittels entsteht lösliches Berlinerblau.
10. Gerbsäure: schwarzblau, löslich in Oxalsäure oder Weinsäure.

Mangan.

1. Kalilauge: N. weiss, löslich in Ammonsalzen, an der Luft braun werdend.
2. Ammoniak: desgleichen, schnell sich bräunend.
3. Alkalikarbonate: N. weiss.
4. Natriumphosphat: N. weiss.

5. Schwefelammonium: N. fleischfarben, leichtlöslich in Essigsäure.
6. Ferrocyankalium: N. weisslichrot, löslich in HCl.
7. Ferricyankalium: N. braun, unlöslich in HCl.
8. Natriumhypochlorit: beim Erwärmen Abscheidung von Braunstein (MnO_2).
9. Mit Salpeter + Soda geschmolzen: grünes mangan-saures Salz.
10. Mit Bleisuperoxyd + Salpetersäure (bei Abwesenheit von HCl) erwärmt: violette Lösung von Übermangansäure (cf. bei den Säuren).

Kobalt.¹⁾

1. Schwefelwasserstoff aus neutraler (oder essig-saurer) Lösung: N. schwarz.
2. Schwefelammonium: N. schwarz, löslich in Salpeter-säure oder Königswasser.
3. Kalilauge: N. blau, violett und dann rot, löslich in NH_3 (violett).
4. Ammoniak: N. blau, löslich im Überschuss, an der Luft sich bräunend (Salmiak verhindert die Fällung).
5. Alkalikarbonate: N. violettrot.
6. Ammoniumkarbonat: ebenso, löslich im Überschuss.
7. Kaliumnitrit: aus essigsaurer Lösung N. gelb (cf. Nickel!).
8. Cyankalium: N. schmutzig-fleischrot $[\text{Co}(\text{CN})_2]$, löslich im Überschuss zu $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_4$. — Aus letzterer Lösung wird Co weder durch Alkalikarbonat noch durch Schwefelammon gefällt! Die kalte Lösung ist durch HCl fällbar, die gekochte nicht wieder.
9. Natriumphosphat: N. blau, löslich in NH_3 , sowie in Säuren.
10. Natriumhypochlorit bei Gegenwart von Kali:

¹⁾ Kobalt und Nickel sind zwar in der Übersicht der wichtigsten Elemente nicht genannt, besitzen aber als Begleiter des Eisens chemisch-analytische und technische Bedeutung.

schwarzes $\text{Co}(\text{OH})_3$, löslich in HCl unter Chlor-entwicklung.

Nickel.¹⁾

1. Schwefelwasserstoff aus neutraler (oder essig-saurer) Lösung: N. schwarz, löslich in Salpetersäure oder Königswasser.
2. Schwefelammonium: N. schwarz, etwas im Fällungs-mittel mit brauner Farbe löslich.
3. Kalilauge: } N. apfelgrün, löslich in Ammoniak,
4. Ammoniak: } sowie in Ammonsalzen.
5. Alkalikarbonate: } desgleichen, löslich in
6. Ammoniumkarbonat: } Ammonsalzen.
7. Kaliumnitrit in konzentr. Lösung: N. rotbraun $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 + 4\text{KNO}_2]$; bei Gegenwart eines Ca-salzes gelbes $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{KNO}_2]$, in heissem Wasser mit grüner Farbe löslich.
8. Natriumhypochlorit: schwarzes $\text{Ni}(\text{OH})_3$.
9. Natriumphosphat: N. apfelgrün, leicht löslich in Säuren.
10. Cyankalium: N. hellgrün (NiCy_2), löslich im Über-schuss zu K_2NiCy_4 ; aus der gekochten Lösung fällt HCl wieder NiCy_2 ; Schwefelkalium fällt die letztere Lösung nicht. Beim Übersichten der Lösung (in KCy , mit Kalilauge versetzt) mittels Bromwasser entsteht an der Berührungsstelle ein schwarzer Ring von $\text{Ni}(\text{OH})_3$, wobei sich BrCy entwickelt.

Zink.

1. Kalilauge: N. weiss, löslich im Überschuss oder in Salmiak.
2. Ammoniak: N. weiss, löslich im Überschuss.
3. Alkalikarbonate: N. weiss.
4. Ammoniumkarbonat: desgleichen, löslich im Über-schuss.

¹⁾ Cf. Anmerk. S. 68.

5. Schwefelwasserstoff (nur aus neutraler oder essig-saurer Lösung): N. weiss.
6. Schwefelammonium: N. weiss, unlöslich in Kali oder Essigsäure.
7. Natriumphosphat: N. weiss, löslich in Säuren oder Ammoniak.
8. Ferrocyankalium: N. weiss, unlöslich in HCl.
9. Ferricyankalium: N. gelbrot, löslich in HCl.

Kadmium.

1. Schwefelwasserstoff: N. gelb, löslich in kochenden Säuren.
2. Kalilauge: N. weiss.
3. Ammoniak: desgleichen, löslich im Überschuss, durch Kochen wieder gefällt.
4. Alkalikarbonate: } N. weiss, löslich in Cyan-
5. Ammoniumkarbonat: } kalium.
6. Cyankalium: N. weiss, löslich im Überschuss, daraus durch Salpetersäure nicht fällbar; aus dieser Lösung fällt SH_2 gelbes CdS (cf. Kupfer).

Kupfer.

1. Kalilauge: N. blau, flockig (Filterfasern und andere nicht flüchtige organische Substanzen lassen nur blaue Lösung entstehen), beim Kochen schwarz.
2. Ammoniak: N. blau, im Überschuss tiefblau löslich, Lösung durch Kochen mit Traubenzucker entfärbt.
3. Alkalikarbonate: N. blau, flockig.
4. Ammoniumkarbonat: desgleichen, löslich im Überschuss.
5. Jodkalium: N. weiss, durch mit ausgeschiedenes Jod verdeckt, durch schweflige Säure erkennbar.
6. Cyankalium: N. weiss bis gelbgrün, im Überschuss löslich, Lösung durch SH_2 nicht fällbar (cf. Kadmium).
7. Ferrocyankalium: N. braunrot (sehr empfindlich).
8. Natriumphosphat: N. bläulichgrün, flockig, löslich in NH_3 .

9. Schwefelwasserstoff: N. schwarz, löslich in Salpetersäure oder KCy, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure, oxydiert sich feucht leicht zu CuSO_4 .
10. Eisen scheidet rotes metallisches Kupfer ab.

Wismut.

1. Schwefelwasserstoff: N. dunkelbraun, löslich in warmer Salpetersäure oder in kochender konzentr. HCl.
2. Wasser: fällt die lösl. neutralen Salze des Wismut weiss unter Abscheidung basischer Salze.
3. Kalilauge oder Ammoniak: N. weiss, durch Zinnchlorür schwarz (BiO).
4. Alkalikarbonate oder Ammoniumkarbonat: N. weiss, unlöslich in Cyankalium (cf. Silber).
5. Natriumphosphat: N. weiss, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, schwer löslich in HCl.
6. Kaliumchromat: N. gelb, löslich in Salpetersäure.
7. Cyankalium: N. weiss, unlöslich im Überschuss (cf. Silber).

Blei.

1. Kalilauge: }
2. Ammoniak: } N. weiss, etwas löslich in Kalilauge.
3. Alkalikarbonate oder Ammoniumkarbonat: N. weiss, unlöslich in Cyankalium (cf. Silber).
4. Natriumphosphat: N. weiss, löslich in Salpetersäure oder Kalilauge, unlösl. in Essigsäure.
5. Schwefelsäure oder deren lösliche Salze: N. weiss, löslich in Natronlauge, essigsaurem oder weinsaurem Ammon. — Aus dieser Lösung fällt Kaliumchromat gelben N., unlöslich in Alkohol; Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon schwärzen den weissen N.
6. Salzsäure oder lösliche Chloride: N. weiss, löslich in viel heissem Wasser, leicht löslich in konz. HCl.
7. Jodkalium: N. gelb (nicht zu verdünnte Lösung!).
8. Kaliumchromat oder -bichromat: N. gelb, unlöslich in Essigsäure.

9. Cyankalium: N. weiss, unlöslich im Überschuss (cf. Silber).
10. Schwefelcyankalium: N. weiss.
11. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon: N. schwarz, löslich in konz. Salpetersäure oder HCl (in schwach salzsaurer Lösung kann erst rotes $[3\text{PbS} + 2\text{PbCl}_2]$ entstehen, das durch SH_2 allmählich zu schwarzem PbS wird).

Silber.

1. Kalilauge: N. braun.
2. Ammoniak: desgleichen, löslich in Ammoniumsalzen.
3. Alkalikarbonate oder Ammoniumkarbonat: N. weiss, löslich in Ammoniumkarbonat oder in Cyankalium (cf. Blei).
4. Natriumphosphat: N. gelb, flockig, löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
5. Salzsäure oder lösliche Chloride: N. weiss, käsig, unlöslich in Säuren, löslich in Ammoniak, in Cyankalium, sowie in Natriumthiosulfat.
6. Jodkalium: N. gelb, käsig, unlöslich in Säuren, schwer löslich in Ammoniak.
7. Cyankalium: N. weiss, käsig, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak oder in Cyankalium (cf. Blei).
8. Kaliumchromat: N. rot, löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
9. Kaliumbichromat: N. braun, desgleichen.
10. Schwefelcyankalium: N. weiss, unlöslich in Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak.
11. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon: N. schwarz, unlöslich in Ammoniak oder Schwefelammon, löslich in warmer Salpetersäure.
12. Zinkmetall: scheidet metall. Silber ab.
13. Unlösliche Silbersalze (wie AgCl etc.), frisch gefällt, werden durch Schütteln mit Traubenzucker + Natronlauge zu metallischem Silber reduziert.

Quecksilber.

A) Oxydulverbindungen (löslich nur das Nitrat).

1. Kalilauge: N. schwarz (Hg_2O), beim Erwärmen mit Wasser in $\text{HgO} + \text{Hg}$ zerfallend.
2. Ammoniak: N. schwarz [$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)(\text{NH}_2)$].
3. Alkalikarbonate: N. gelb, bald grau werdend, giebt beim Kochen Hg , HgO und CO_2 .
4. Cyankalium: fällt metall. Hg (grau).
5. Salzsäure oder lösl. Chloride: N. weiss, käsig, unlöslich in verdünnten Säuren. Beim Kochen grau ($\text{Hg} + \text{HgCl}_2$), durch NH_3 schwarz [$\text{Hg}_2\text{Cl}(\text{NH}_2)$].
6. Zinnchlorür: fällt metall. Hg (grau).
7. Jodkalium: N. grün, löslich im Überschuss unter Hg -abscheidung.
8. Kaliumchromat: N. rot.
9. Schwefelwasserstoff: N. schwarz, löslich in Königswasser; beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht weisses [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HgS}$].
10. Auf Gold- oder Kupferblech grauer Beschlag, durch Erhitzen schwindend.

B) Oxydverbindungen (löslich besonders das Chlorid und Nitrat).

1. Kalilauge: N. gelb.
2. Ammoniak oder Ammoniumkarbonat: N. weiss.
3. Alkalikarbonate: N. rotbraun ($\text{HgCO}_3 + 3\text{HgO}$), beim Kochen gelbes HgO .
4. Jodkalium: N. rot, löslich im Überschuss.
5. Kaliumchromat: N. gelb, bald rot.
6. Zinnchlorür: N. weiss, bei grösserer Menge des Fällungsmittels grau (Hg).
7. Zinkmetall: fällt metall. Hg (grau).
8. Schwefelwasserstoff: N. zuerst weiss (Doppelverbindung), durch viel SH_2 schwarz, löslich in Königswasser oder Schwefelkalium, unlöslich in Schwefelammon.
9. Auf Gold- oder Kupferblech wie oben.

Zinn.

A) Oxydulverbindungen.

1. Schwefelwasserstoff: N. braun (SnS), löslich in gelbem Schwefelammon, woraus HCl gelbes SnS_2 fällt. — Das SnS löst sich in kochender konz. HCl zu SnCl_2 , in Königswasser zu SnCl_4 . Durch Salpetersäure entsteht weisse H_3SnO_4 , unlöslich in Weinsäure (Unterschied von Antimon).
2. Kalilauge oder Ammoniak: } N. weiss, käsig, lös-
Alkalikarbonate oder Am- } lich im Überschuss.
moniumkarbonat:
3. Quecksilbersublimat wird zu metall. Hg (grau) reduziert, bei wenig Zinnoxidul entsteht weisses Quecksilberchlorür.
4. Zinkmetall fällt (in saurer Lösung) metall. Sn als graue schwammige Masse, die am Zn haftet und die, in warmer HCl gelöst, die Reaktion 3 giebt.

B) Oxydverbindungen.

Schwefelwasserstoff: N. gelb (SnS_2), löslich in Schwefelammon, heisser konz. HCl oder Königswasser; auch in Kali löslich (HCl fällt wieder SnS_2).

Antimon.

A) Antimonoxydverbindungen.

1. Wasser fällt Lösung von SbCl_3 weiss, Weinsäure verhindert die Fällung.
2. Schwefelwasserstoff: N. rot (Sb_2S_3), löslich in Schwefelammon, sowie in Kalilauge, löslich in kochender HCl zu SbCl_3 , in Königswasser zu SbCl_5 .
3. Kalilauge: N. weiss, löslich im Überschuss [$\text{Sb}(\text{OH})_3$ wird zu SbO , OK].
4. Ammoniak: } N. weiss, unlöslich im
Alkalikarbonate oder } Überschuss; Weinsäure
Ammoniumkarbonat: } verhindert die Fällung.
5. Zinkmetall oder Zinn fällen Sb als dunkles, auf Platin haftendes Pulver, löslich in Königswasser,

durch Salpetersäure in ein weisses Gemenge ($\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{SbO}_4$) verwandelt, das in heisser Weinsäure löslich (Unterschied vom Sn).

6. Zinkmetall + Schwefelsäure (im Apparat von Marsh) entwickeln SbH_3 , das beim Glühen matten Spiegel und matte Flecken auf Porzellan giebt, unlöslich in unterchlorigsaurem Natrium, löslich in Schwefelammon. Mit Salpetersäure abgedampft, entsteht durch Silbernitrat schwarzer N. (Ag), wenn zuvor mit NH_3 neutralisiert. Das Antimonwasserstoffgas (SbH_3), durch Höllensteinlösung geleitet, fällt schwarzes SbAg_3 (cf. Arsen).

B) Antimonsäure.

1. Schwefelwasserstoff: N. rot (Sb_2S_5), löslich in Schwefelammon oder Königswasser.
2. Jodkalium: N. rot bis braun ($\text{SbJ}_3 + \text{J}_2$).

Arsen.

A) Arsenige Säure.

1. Schwefelwasserstoff: anfangs bloss Gelbfärbung, dann gelber N. (As_2S_3), löslich in Schwefelammon, sowie in Kali, Ammoniak oder Ammoniumkarbonat (verdünnte Säuren fällen aus dieser Lösung wieder); auch löslich in warmer Salpetersäure oder Königswasser.
2. Silbernitrat: N. gelb, löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
3. Kupfervitriol: a) zur wässrigen Lösung gesetzt, fällt auf tropfenweisen Zusatz von NH_3 grünes flockiges AsO_3 , CuH, löslich in NH_3 oder Säuren. b) zu der mit Kali versetzten Lösung das As_2O_3 in sehr geringer Menge zugefügt, giebt beim Erwärmen Reduktion zu rotem, unlöslichem Kupferoxydul.
4. Jodlösung wird entfärbt.
5. Zinnchlorür + konz. HCl: scheidet Arsenspiegel ab.
6. Erhitzen mit Natriumacetat erzeugt Kakodylgestank.

7. Zinkmetall + Schwefelsäure (im Apparat von Marsh): Spiegel und Flecke glänzend, leicht löslich in unterchlorigsaurem Natrium oder in warmer Salpetersäure (Abdampfen mit Silbernitrat + NH_3 : gelb oder rot); Flecken auch in Schwefelammon löslich, nach dem Eindampfen gelb, unlöslich in HCl . — As-Spiegel im H-Strome flüchtig, sublimierend, nicht schmelzend, im SH_2 -Strome gelb, flüchtig. Arsenwasserstoffgas, durch Höllensteinlösung geleitet, fällt metallisches Silber, während As als As_2O_3 in Lösung bleibt (cf. Antimon).

B) Arsensäure.

1. Schwefelwasserstoff: N. gelb.
 2. Kalkwasser im Überschuss oder Chlorbaryum: N. weiss, flockig, löslich in HCl .
 3. Magnesiumsulfat + NH_3 + Salmiak: N. weiss, krystallinisch, leicht löslich in Säuren.
 4. Eisenchlorid: N. gelblich, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren.
 5. Silbernitrat (in neutr. Lösung): N. rot, leicht löslich in Salpetersäure oder NH_3 .
 6. Kupfervitriol: N. bläulichgrün, löslich in NH_3 oder in Säuren.
 7. Molybdänsaures Ammon: N. beim Erhitzen gelb, krystallinisch, löslich in NH_3 , unlöslich in Salpetersäure (HCl oder Chloride stören die Reaktion).
 8. } wie oben unter 5 und 7.
 9. }
-

Trennung der wichtigsten Säuren durch die Gruppen-Reagentien.

(NB. Einige häufig vorkommende organische Säuren sind hier mit berücksichtigt.)

I. Säuren, die durch Chlorbaryum gefällt werden.		II. Säuren, die durch Silbernitrat gefällt werden.		III. Säuren, die weder durch I noch durch II gefällt werden.	IV. Säuren, die aus ihren löslichen (meist alkalischen) Verbindungen durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt werden.
Niederschlag in Salzsäure		Niederschlag in Salpetersäure			
löslich:	unlöslich:	löslich:	unlöslich:		
Phosphorsäure N. weiss.	Schwefelsäure N. weiss.	Orthophosphorsäure N. gelb.	Chlorwasserstoff N. weiss.	Salpetersäure.	Kieselsäure N. gallertig.
Kohlensäure N. weiss, löst sich brausend.		Pyrophosphorsäure N. weiss.	Bromwasserstoff N. weiss.	Chlorsäure.	Borsäure N. krystallisiert, nur aus konz. Lösung.
Schweflige Säure N. weiss.		Kohlensäure N. weiss.	Jodwasserstoff N. gelblich.	Unterchlorige Säure. ¹⁾	Antimonsäure N. weiss.
Borsäure N. weiss.		Schweflige Säure N. weiss.	Jodsäure N. weiss.	Übermangansäure. ¹⁾	Schwefel N. milchig (aus unterschweflig-sauren Salzen unter Entwicklung von SO ₂ , aus löslichen Mehrfach-Schwefelmetallen unter Entwicklung von SH ₂).
Oxalsäure N. weiss.		Unterschweflige Säure N. weiss, bald schwarz und dann in Salpetersäure unlöslich.	Cyanwasserstoff N. weiss.	Essigsäure.	
Weinsäure N. weiss.		Borsäure N. weiss.	Ferrocyanwasserstoff N. weiss.		
Arsensäure N. weiss.		Oxalsäure N. weiss.	Ferricyanwasserstoff N. rotbraun.		
Chromsäure N. gelb.		Arsenige Säure N. gelb.	Schwefelcyanwasserstoff N. weiss.		
		Arsensäure N. braunrot.	Schwefelwasserstoff N. schwarz.		
		Chromsäure N. rot.			
		[Auch salpetrige Säure und Essigsäure werden durch Silbernitrat gefällt, aber nur aus konzentrierter Lösung].			
				¹⁾ Die Übermangansäure wird in konz. Lösung durch Silbernitrat rot gefällt; über das Verhalten der unterchlorigen Säure zu Silbernitrat cf. S. 80.	

THE HISTORY OF THE

REIGN OF

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

THE REIGN OF THE

Reaktionen der wichtigsten Säuren.

Schwefelsäure.

1. Chlorbaryum: N. weiss, unlöslich in allen Säuren.
2. Bleiacetat: N. weiss, löslich in basisch-weinsaurem Ammon.
3. Chlorcalcium: N. weiss (nicht aus verdünnter Lösung, besser mit Alkohol).
4. Reduktion mit Kohle zu schwefliger Säure, mit Kohle und Soda zu löslichem Schwefelmetall (Hepar).

Schweflige Säure.

1. Chlorbaryum: N. weiss, löst sich in HCl (wenn nicht Schwefelsäure als Verunreinigung zugegen), unlöslich in Essigsäure.
2. Bleiacetat: N. weiss, löslich in Salpetersäure.
3. Silbernitrat: N. weiss, beim Kochen sich schwärend.
4. Chlorcalcium: N. weiss (nur aus konz. Lösung).
5. Starke Mineralsäuren entwickeln Geruch nach verbranntem Schwefel (SO_2).
6. Eisenchlorid: Färbung, schwindet durch HCl (Geruch!) und beim Kochen.
7. Reduktion mit Kohle und Soda zu Hepar (cf. oben), mit Zinkmetall + HCl zu SH_2 .
8. Oxydation zu Schwefelsäure.
9. Entfärbung einer Lösung von Jod oder Kaliumpermanganat.

Unterschweflige Säure.

1. Säuren entwickeln SO_2 (Geruch!) unter Fällung von Schwefel (Schwefelmilch).
2. Chlorbaryum: N. weiss, in viel Wasser löslich.
3. Kupfervitriol: farblose Lösung, scheidet beim Kochen Schwefelkupfer ab.
4. Silbernitrat: weiss, löslich in Salpetersäure, später gelb-schwarz, unlöslich in Salpetersäure.
5. Eisenchlorid: violette Färbung.
6. Bleiacetat: N. weiss, beim Kochen grau.
7. Mercuronitrat: N. schwarz.

8. Mercurinitrat: N. weiss, dann gelb-braun, beim Kochen schwarz.
9. Entfärbung einer Jodlösung.

Schwefelwasserstoff (lösliche Sulfide).

1. Säuren entwickeln SH_2 (Geruch, feuchtes Bleiacetattpapier geschwärzt etc.), bisweilen unter Fällung von Schwefelmilch (aus Mehrfach-Schwefelmetallen).
2. Silbernitrat: N. schwarz, löslich in starker Salpetersäure.
3. Bleiacetat: desgleichen.
4. Nitroprussidnatrium: violette Färbung (sehr empfindlich).
5. Jodjodkaliumlösung + Kleister: keine Bläuung.
6. Oxydation durch Wasserstoffhyperoxyd zu Sulfaten (cf. Schwefelsäure).

Unlösliche Sulfide geben mit Königswasser Abscheidung von Schwefel, beim Rösten meist SO_2 .

Salpetersäure.

1. Eisenvitriol + konz. Schwefelsäure: brauner Ring.
2. Entfärbung einer Lösung von Indigo in Schwefelsäure.
3. Zinkmetall + Essigsäure + Jodkalium: Abscheidung von Jod.
4. Diphenylamin + konz. Schwefelsäure: blaue Färbung.
5. Mit metall. Kupfer und konz. Schwefelsäure erhitzt: braune erstickende Dämpfe.
6. Verbindungen explosiv.

Salpetrige Säure.

1. Schwefelsäure entwickelt rote Dämpfe schon in der Kälte.
2. Silbernitrat: N. weiss, krystallinisch, löslich in viel Wasser.
3. Eisenvitriol in neutraler Lösung: brauner Ring.
4. Jodkalium, Kleister und verdünnte Schwefelsäure: Bläuung.
5. Entfärbung einer Indigolösung.

6. Mercuronitrat: wird zu metall. Hg reduziert.
7. Entfärbung einer Kaliumpermanganatlösung.
8. Essigsäure entwickelt salpetrige Säure.
9. Diphenylamin + konz. Schwefelsäure: blaue Färbung.

Phosphorsäure (3-basisch).

1. Magnesiumsulfat, Salmiak + Ammoniak: N. weiss, löslich in Säuren.
2. Molybdänsaures Ammon aus salpetersaurer Lösung: N. gelb, krystallinisch.
3. Bleiacetat: N. weiss, löslich in Salpetersäure.
4. Silbernitrat: N. gelb, löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
5. Chlorbaryum aus neutraler Lösung: N. weiss, löslich in Salpetersäure.
6. Chlorcalcium desgleichen: N. weiss, löslich in Essigsäure ohne Brausen.
7. Eisenchlorid: N. gelblich-weiss, unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure oder in Ferriacetat.
8. Uranacetat + Natriumacetat + Essigsäure: N. gelb, beim Erwärmen.
9. Magnesiumstaub mit Phosphaten im Glühröhrchen erhitzt giebt Rückstand, der beim Anhauchen nach Knoblauch (PH_3) riecht.

Pyrophosphorsäure (2-basisch).

1. Silbernitrat: N. weiss, löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
2. Molybdänsaures Ammon: cf. unten.

Metaphosphorsäure (1-basisch).

1. Silbernitrat: N. weiss, wie oben.
2. Eiweisslösung wird koaguliert.
3. Molybdänsaures Ammon fällt in der Kälte nicht, beim Erwärmen bildet sich 3-bas. Phosphorsäure und daher Fällung (cf. oben).

Chlorwasserstoffsäure.

1. Silbernitrat: N. weiss, käsig, unlöslich in Salpetersäure, löslich in NH_3 .
2. Mercuronitrat: N. weiss, wird durch NH_3 schwarz.
3. Bleiacetat: N. weiss, krystallinisch, löslich in viel warmem Wasser.
4. Braunstein + konz. Schwefelsäure: entwickeln Chlor.
5. Kaliumchromat + konz. Schwefelsäure: braunrote Dämpfe von CrO_2Cl_2 (aus wässr. Lösung der Chloride nur Chlorgas).

Unterchlorige Säure.

1. Bleichkraft für Indigolösung und andere Farbstoffe.
2. Verdünnte Säuren entwickeln Chlorgas.
3. Jodkalium-Kleisterpapier: blau.
4. Manganchlorür bei Gegenwart von Kali: gebräunt (MnH_2O_3).
5. Bleiacetat: desgleichen (PbO_2).
6. Silbernitrat: N. weiss ($\text{AgCl} + \text{AgClO}_3$).

Chlorsäure.

1. Beim Erhitzen: Entwicklung von Sauerstoffgas.
2. Salzsäure entwickelt Chlorgas.
3. Konz. Schwefelsäure: gelbes, sehr explosives Gas (Cl_2O).
4. Diphenylamin + Schwefelsäure: Blaufärbung.
5. Verbindungen sehr explosiv.

Bromwasserstoffsäure.

1. Silbernitrat: N. weisslich, schwer löslich in NH_3 , leicht löslich in Cyankalium und in Natriumthiosulfat.
2. Mercuronitrat: N. gelblich.
3. Bleiacetat: N. weiss, leicht löslich in kochendem Wasser.
4. Chlorwasser scheidet Brom ab, das Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff gelb färbt; bei viel Chlor verschwindet die Färbung (BrCl gebildet).

5. Konz. Schwefelsäure entwickelt: $\text{HBr} + \text{Br} + \text{SO}_2$.
6. Braunstein + Schwefelsäure: entwickeln Brom.
7. Konz. Salpetersäure: desgleichen.
8. Kaliumchromat + Schwefelsäure entwickeln Brom, das in Ammoniak oder Kalilauge geleitet eine farblose Lösung giebt (Unterschied von Chloriden).

Jodwasserstoffsäure.

1. Silbernitrat: N. gelblich, unlöslich in NH_3 , leicht löslich in Cyankalium oder Natriumthiosulfat.
2. Palladiumchlorür: N. braunschwarz, unlöslich in Säuren, löslich in Ammoniak.
3. Mercuronitrat: N. grüngelb, löslich in Jodkalium (unter Abscheidung von Hg).
4. Mercurichlorid: N. rot, löslich in Jodkalium.
5. Bleinitrat: N. gelb.
6. Chlorwasser, Hypochlorite, Bromwasser, konz. Schwefelsäure, Braunstein + Schwefelsäure, Kaliumnitrit oder Kaliumchromat + Schwefelsäure, rauch. Salpetersäure:

entbinden
freies Jod,
das Chloro-
form, Benzin
oder Schwe-
felkohlenstoff
violett färbt,
verd. Stärke-
kleister bläut.

Jodsäure.

1. Beim Glühen (der Alkalisalze) Zersetzung in Jodid + Sauerstoff.
2. Silbernitrat: N. weiss, leicht löslich in NH_3 , sehr schwer in Salpetersäure.
3. Chlorbaryum: N. weiss, in verdünnten Säuren langsam löslich.
4. Mercuronitrat: N. gelblich, käsig, schwer löslich in Salpetersäure.
5. Bleiacetat: N. weiss, desgleichen.
6. Verdünnte Säuren entbinden Jod bei Gegenwart von Jodiden, konzentrierte bei Gegenwart von Reduktionsmitteln.

7. Schweflige Säure entbindet Jod, durch Überschuss entfärbt.
8. Oxalsäure (heiss gesättigt) entbindet beim Kochen Jod unter CO_2 -entwicklung.
9. Schwefelwasserstoff macht Jod frei unter Abscheidung von Schwefel.
10. Zinkmetall reduziert in neutraler Lösung zu Jodid.
11. Verbindungen explosiv.

Borsäure.

1. Chlorcalcium in konz. Lösung: N. weiss, leicht löslich in Salmiak.
2. Bleiacetat: N. weiss.
3. Silbernitrat: N. weiss, leicht löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
4. Mercurichlorid: N. rot.
5. Konz. Schwefelsäure + Alkohol: nach dem Entzünden grüne Flamme.

Kieselsäure.

1. Ammoniumkarbonat: N. weiss, gallertig.
2. Salzsäure (aus nicht zu verdünnter Lösung): desgleichen.
3. Lösliche Salze der alkalischen Erden, der Erden und schweren Metalle fällen die entsprechenden Silikate.
4. Beim Erhitzen mit Fluorcalcium + Schwefelsäure im Platintiegel: Dämpfe von SiFl_4 , die einen Wassertropfen am Glasstab trüben.
5. Mit Boraxperle „Kieselskelett“.

Übermangansäure.

1. Reduktionsmittel (schweflige Säure, Ferrosulfat etc.) entfärben die violette Lösung.
2. Mit Salzsäure wird Chlor entwickelt.
3. Silbernitrat (aus konz. Lösung): N. rot (AgMnO_4).

Chromsäure.

1. Bleiacetat: N. gelb.
2. Chlorbaryum: N. gelb, löslich in Salpetersäure.

3. Silbernitrat: N. braunrot, löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
4. Mercuronitrat: N. purpur, löslich in Salpetersäure.
5. Schwefelwasserstoff: die Lösung wird grün unter Abscheidung von Schwefel.
6. Schwefelammon: fällt beim Erwärmen als Cr(OH)_3 .
7. Wasserstoffhyperoxyd: Blaufärbung, löslich in Äther, durch Bildung von Überchromsäure.
8. Konz. Salzsäure entwickelt Chlor.
9. Mit Chlornatrium + Schwefelsäure entsteht rotes flüchtiges Chromylchlorid, das mit Wasser in Salzsäure und Chromsäure zerfällt.

Kohlensäure.

1. Säuren entbinden CO_2 , welches klares Kalk- oder Barytwasser trübt.
2. Chlorcalcium oder Chlorbaryum: N. weiss, löslich in Salpetersäure, HCl oder Essigsäure unter Brausen.

Oxalsäure.

1. Konz. Schwefelsäure entwickelt $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (Kohlenoxyd) ohne Schwärzung.
2. Braunstein entwickelt aus der freien Säure bei Gegenwart von Wasser, aus Oxalaten mit Schwefelsäure: CO_2 .
3. Chlorcalcium: N. weiss, unlöslich in Essigsäure (cf. Kohlensäure), löslich in HCl .
4. Chlorbaryum (aus konz. Lösung): N. weiss, leicht löslich in Säuren.
5. Silbernitrat: N. weiss, leicht löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
6. Bleiacetat: N. weiss, löslich in Salpetersäure.

Essigsäure.

1. Konz. Schwefelsäure + Alkohol geben beim Kochen Geruch nach Essigäther.
2. Arsenige Säure + festes Kali geben, mit Acetaten erhitzt, Kakodyl-Gestank.

3. Eisenchlorid: rote Färbung, durch HCl verschwindend, beim Kochen braun.

Weinsäure.

1. Chlorcalcium (in neutraler Lösung, bei Abwesenheit von Ammonsalzen): N. weiss, löslich in Essigsäure oder Kali, beim Kochen der letzteren Lösung gallertige Abscheidung.
2. Bleiacetat (in neutraler Lösung): N. weiss, flockig, leicht löslich in Salpetersäure oder Ammoniak.
3. Silbernitrat: N. weiss, zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Ag.
4. Konz. Lösung von Kaliumsalzen geben krystallin. N.
5. Beim Erhitzen: Karamelgeruch unter Schwärzung.
6. Konz. Schwefelsäure entwickelt CO_2 , CO und SO_2 unter Schwärzung.

[NB. Die Reaktionen der zu den organischen Säuren gehörenden Cyanwasserstoffsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure ergeben sich aus den Reaktionen der schweren Metalle mit den bezüglichen Verbindungen, worüber namentlich unter Silber, Quecksilber, Eisen, Kupfer, Zink u. s. w. nachzusehen].

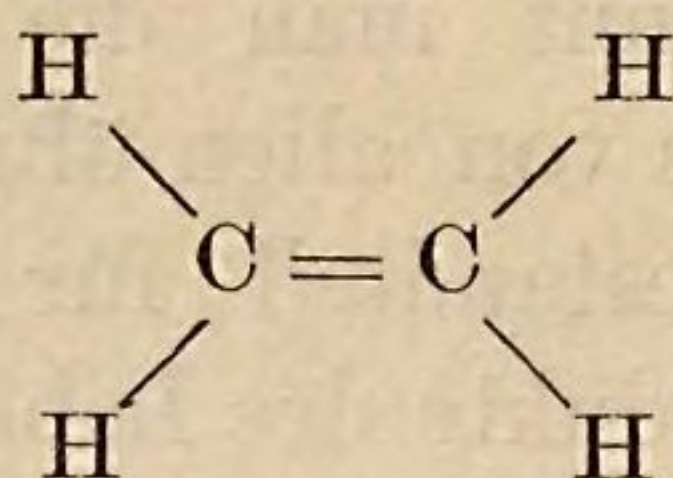
C. Organischer Teil.

Der sogenannte organische Teil der Chemie umfasst die sämtlichen Verbindungen des Kohlenstoffs (C), von denen nur die beiden O-Verbindungen, das Kohlendioxyd oder die Kohlensäure (CO_2 als Anhydrid) und das Kohlenoxyd (CO) zu den anorganischen gezählt zu werden pflegen. Warum trennt man die Verbindungen gerade dieses einen Elementes von allen übrigen ab? Der Kohlenstoff als typischer Bestandteil für alle chemischen Verbindungen, die als Produkte des Lebens in der organisierten Materie entstehen, bildet so unendlich zahlreiche und mannigfaltige Verbindungen, wie keines der übrigen Elemente. Auf Grund welcher Eigenschaften er dazu befähigt ist, werden wir sogleich erkennen.

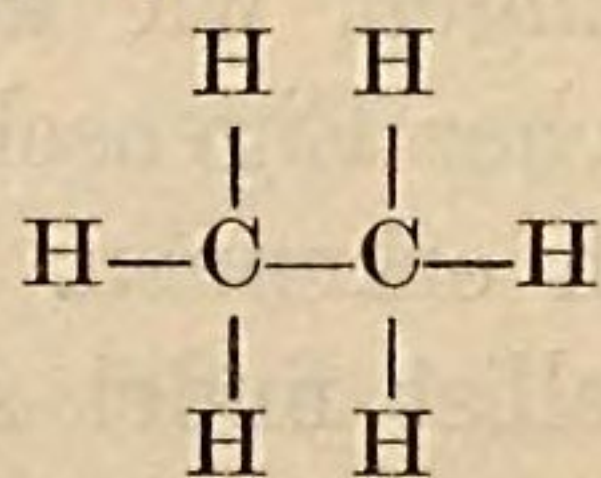
Der Kohlenstoff selbst findet sich in drei Zuständen: als amorphe Kohle aus organisierten Substanzen durch eine unvollständige Verbrennung gewonnen und von beigemengten Aschesalzen möglichst befreit (Holz-, Stein-, Knochen-, Fleischkohle etc.), ferner krystallinisch als schwarzer Graphit (Bleistiftmasse) und endlich krystallisiert als Diamant. Der Kohlenstoff ist zwar im Sauerstoffgase oder an der Luft durch Erhitzen leicht (zu CO und CO_2) zu verbrennen, aber er ist so gut wie unschmelzbar, unlöslich und nicht zu verdampfen, daher sein Atomgewicht (12) nur aus der Zusammensetzung seiner Verbindungen zu berechnen.

Eine enorme Fülle von Thatachen spricht für die

Vierwertigkeit¹⁾ des Kohlenstoffatoms, welcher nur einzelne Thatsachen (z. B. die Existenz des Kohlenoxyds, CO) widersprechen. Hierdurch ist also jedes Kohlenstoffatom befähigt, sich nach vier verschiedenen Richtungen hin mit anderen Atomen zu verbinden. Die vier Valenzen des C-Atoms sind einander vollständig gleichwertig, daher es auch für eine entstehende Verbindung durchaus gleichgültig ist, an welcher der vier Valenzen eine Änderung eintritt. Ferner besitzt der Kohlenstoff die wichtige Eigentümlichkeit, dass eine grössere oder kleinere, oft sogar sehr grosse Anzahl von C-Atomen sich untereinander zu einer Kette vereinigen können, und zwar unter verschiedener Art der Bindung, indem zwei Atome sich mit je 1, 2 oder 3 ihrer vier Valenzen untereinander binden. So kann, um das einfachste Beispiel zu wählen, die Verbindung C_2H_4 zusammengesetzt sein:

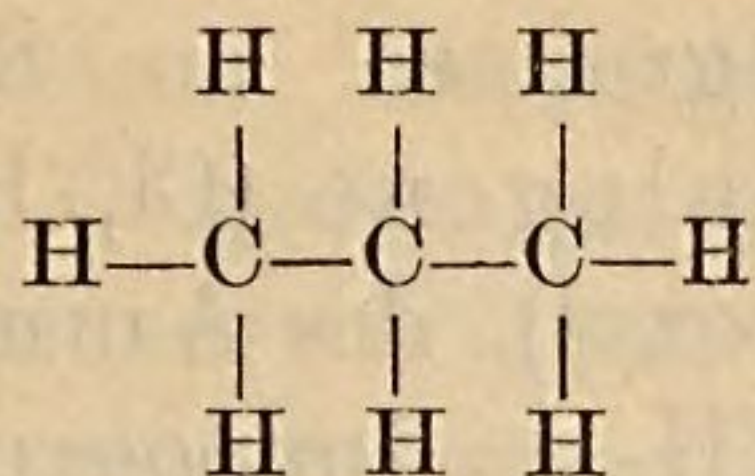


und die Verbindung C_2H_6 :

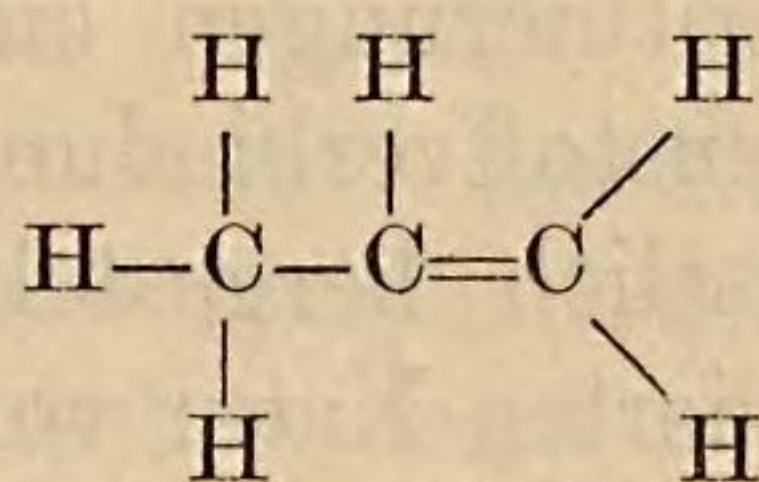


Die erstere nennt man in der organischen Chemie eine ungesättigte, da sie sich (unter Verwandlung der doppelten Bindung der C-Atome in eine einfache) mit H, Halogenen etc. direkt zu verbinden vermag, die letztere eine gesättigte. Bei einem Kern von drei Kohlenstoffatomen ist zunächst die Verbindung C_3H_8 denkbar:

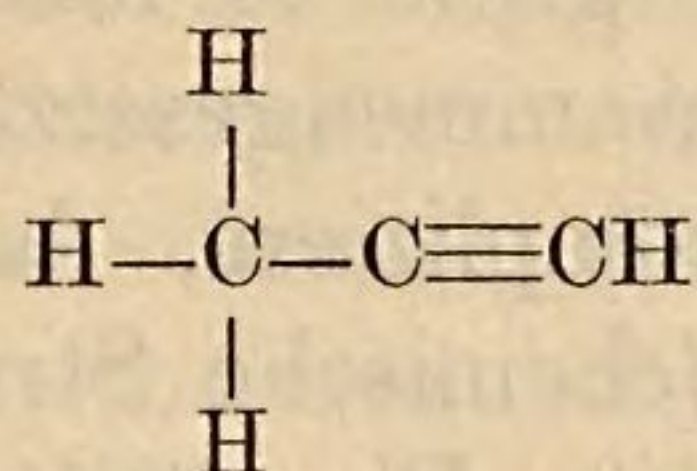
¹⁾ Aus der Vierwertigkeit des C-Atoms folgt das Gesetz, dass eine organische Verbindung nicht existieren kann, in der die Summe der Atomzahlen ungeradwertiger Elemente (1-, 3-wertiger etc.) eine ungerade ist. So kann z. B. eine Verbindung CH_3 nicht existieren, auch nicht CH_4N , wohl aber CH_5N u. s. w.



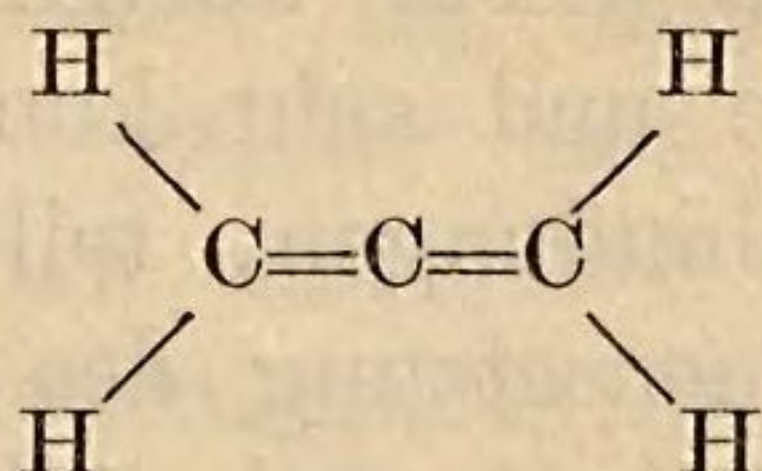
d. h. bei einfacher Bindung der C-Atome untereinander in Form einer sogenannten offenen Kette bleiben für jedes endständige C-Atom drei Valenzen, für jedes mittelständige zwei Valenzen übrig, die hier durchweg durch H-Atome gesättigt sind. Dagegen sind als ungesättigte Verbindungen denkbar:



= C₃H₆, ferner Verbindungen von der Formel C₃H₄:



und



Da an Stelle der H-Atome nun sehr verschiedene andere Atome oder Atomgruppen (sogenannte Seitenketten) treten können, wobei natürlich stets die jedem Element eigentümliche Wertigkeit zu beachten ist, so kann man sich leicht vorstellen, was für eine unermessliche Fülle von Verbindungen allein dadurch ermöglicht wird, zumal wenn die Zahl der C-Atome im Moleküle eine beträchtliche wird.

Die Zahl der verschiedenen Elemente ist in den meisten organischen Verbindungen nicht erheblich: weit- aus am zahlreichsten sind die Verbindungen des Kohlen- stoffs mit dem Wasserstoff und dem Sauerstoff, dem- nächst solche, welche ausserdem noch Stickstoff enthalten, doch kommen noch verschiedene andere Elemente vor, wie der Schwefel, Phosphor, Arsen, schwere Metalle u. s. w. Eine grosse Mannigfaltigkeit von Verbindungen wird weiter erzeugt durch den substituierenden Eintritt gewisser

Elemente und Atomgruppen an Stelle der H-Atome, so namentlich der Halogene (Cl, Br, J), des Wasserrestes ($-\text{HO} = \text{Hydroxyl}$), des Ammoniakrestes ($-\text{NH}_2 = \text{Amidogruppe}$, $-\text{NH}- = \text{Imidogruppe}$), des Kohlen-säurerestes ($-\text{CO.OH} = \text{Karboxyl}$), des Restes der Salpetersäure (Nitrogruppe: $-\text{NO}_2$), der salpetrigen Säure (Nitrosogruppe: $-\text{NO}$), der Schwefelsäure (Sul-fonsäuregruppe: $-\text{SO}_3\text{H}$) u. a. Auch die verschiedensten organischen Atomgruppen können an Stelle des H wieder an ein C-Atom treten und in jeder dieser Seitengruppen wieder weitere Substituierungen eintreten, kurz die Zahl der möglichen Kohlenstoffverbindungen (von denen freilich sehr viele nur künstlich hergestellt werden können und nicht in der organisierten Natur vorkommen) ist im vollen Sinne des Wortes unendlich gross.

Bei dieser unendlichen Zahl giebt es natürlich sehr einfache und sehr kompliziert zusammengesetzte Kohlenstoffverbindungen, teilweise so kompliziert, dass uns die Zusammensetzung des Moleküls (chemische Struktur oder Konstitution) noch völlig dunkel ist. Ein einziges Molekül kann mehrere tausend Atome enthalten, obwohl es vielleicht nur aus vier oder fünf Elementen besteht. Die Bildung komplizierterer organischer Verbindungen aus einfacheren nennen wir Synthese: der Zusammentritt geschieht im allgemeinen unter Abspaltung von Wasser und kommt meist einem Reduktionsprozesse gleich. Dagegen lässt sich die Spaltung komplizierterer Moleküle in einfachere unter Aufnahme von Wasser im allgemeinen mit einem Oxydationsvorgang vergleichen. Bei der ersteren Art von Vorgängen gehen die Atome im allgemeinen aus einem stabileren in ein labileres Gleichgewicht, bei der letzteren umgekehrt aus einem labileren in ein stabileres über, daher im ersteren Falle Wärme gebunden und in den komplizierteren Verbindungen als Spannkraft aufgespeichert, im letzteren Wärme frei und in lebendige Kraft, resp. Arbeit übergeführt wird (entsprechend der Hebung und dem Wiederfallenlassen eines Gewichtes). Die erstere Art

von chemischen Prozessen, die Synthese, Reduktion, Aneinanderlagerung der C-Atome zu langen Ketten, kommt namentlich in den lebenden Pflanzenkörpern vor, während die letztere, die Spaltung und Oxydation, im Tierkörper vorherrscht; doch giebt es in letzterem auch Synthesen, ebenso im pflanzlichen Organismus Spaltungen. — Von den komplizierteren Kohlenstoffverbindungen, die man als Bestandteile der tierischen oder pflanzlichen Organismen zu gewinnen vermag, hat man bisher auf künstlichem (synthetischem) Wege nur einen relativ kleinen Teil herzustellen vermocht. — Von den wichtigen Beziehungen, welche zwischen der Struktur (dem Atom-
aufbau) gewisser Kohlenstoffverbindungen und ihrem optischen Verhalten bestehen, wird weiter unten die Rede sein (Isomerie, Stereochemie).

Die Kohlenstoffverbindungen sind im allgemeinen leicht zersetzlich: Substanzen, welche mit starken chemischen Affinitäten begabt sind, wie namentlich kräftige Oxydations- und Reduktionsmittel, die Halogene, die starken Säuren und Basen u. dgl., wirken im allgemeinen auf die Kohlenstoffverbindungen sehr energisch ein, und zwar meist um so heftiger, je komplizierter das Molekül ist. Eine sehr eingreifende Wirkung übt ferner die Wärme aus: keine organische Verbindung ist feuerbeständig. Viele verdampfen zwar sehr leicht unzersetzt (sind flüchtig in hohem Grade), verbrennen aber mit O_2 bei höherer Temperatur doch leicht. Die Menge der dabei produzierten Wärme ist um so grösser, je weniger Sauerstoff in dem Verhältnis zum Kohlenstoff und Wasserstoff in der organischen Verbindung bereits enthalten ist. Daher entwickelt z. B. 1 Gramm Alkohol (C_2H_6O) beim Verbrennen mehr Wärme als 1 Gramm Essigsäure ($C_2H_4O_2$).¹⁾ Das allgemeine Verbrennungsprodukt ist

¹⁾ Enthält eine organische Verbindung bereits Sauerstoff, so ist der Kohlenstoff (und Wasserstoff) schon teilweise verbrannt, aber eben nur teilweise; zur vollständigen Verbrennung bedarf

für den C der organischen Verbindung die Kohlensäure (ist wenig O_2 zugegen, so kann auch Kohlenoxyd entstehen) und für den H das Wasser. Kohlensäure und Wasser sind daher auch die Produkte des tierischen Stoffwechsels. Der Stickstoff, wenn vorhanden, kann bei der Verbrennung in verschiedener Weise davongehen, teils als solcher, teils als Ammoniak (NH_3) u. s. w. Etwa in der organischen Verbindung enthaltener Schwefel wird zu SO_2 oder schliesslich zu Schwefelsäure verbrannt. — Bei Abschluss der Luft bewirkt die Wärme (trockene Destillation) meist Spaltungen komplizierterer organischer Moleküle in einfachere Verbindungen von teilweise flüchtigem Charakter (Theere etc.).

Von hervorragender Wichtigkeit, namentlich für das gesamte organische Leben, ist der Umstand, dass komplizierte Kohlenstoffverbindungen durch die Einwirkung eigentümlicher Energien, welche nur gleichsam den Anstoss zu der chemischen Bewegung geben, in einfachere stabilere Moleküle unter Wasseraufnahme gespalten werden (katalytische Prozesse). Diese Energien sind innerhalb der Organismen meist an eigenartige Substrate gebunden, die man Fermente nennt. Durch ihre Einwirkung werden die Prozesse der Spaltung, der Verdauung etc. hervorgerufen. Die Fermente sind selbst organische, sehr kom-

jedes C-Atom zwei Atome O und jedes H-Atom $\frac{1}{2}$ Atom O, und soviel Sauerstoff kann in einer organischen Verbindung nicht enthalten sein. Selbst die am höchsten oxydierte Oxalsäure ($CO.OH - CO.OH$) bedarf zur vollständigen Verbrennung noch eines Atom O, liefert also bei der Verbrennung noch ein wenig Wärme. Die bei der vollständigen Verbrennung eines organischen Moleküls produzierte Wärmemenge ist also durch die Zusammensetzung des Moleküls bedingt (molekulare Verbrennungswärme). Sie ist um so grösser, je mehr C- und H-Atome in einem Molekül enthalten sind und je weniger O-Atome. Fettkörper z. B. sind C- und H-reich, aber O-arm und liefern daher bei der Verbrennung mehr Wärme als Zucker, dessen Molekül im Verhältnis zum C und H reich an O ist.

pliziert zusammengesetzte, stickstoffhaltige Verbindungen, welche befähigt sind, unter bestimmten Umständen in Berührung mit gewissen organischen Substanzen eine Zersetzung und Umwandlung der letzteren zu veranlassen, ohne selbst dabei zersetzt zu werden. Sie geben den Anstoss zur Einleitung des chemischen Prozesses, ohne sich bei diesem zu beteiligen, ohne selbst in Verbindung mit den betreffenden Substanzen zu treten. Daher steht auch die Menge des Fermentes zu der Menge der zersetzten organischen Substanz in keinem Verhältnis, obschon es gewisse Grenzen auch hier giebt. Die absolut notwendige Bedingung für das Zustandekommen eines jeden fermentativen Prozesses ist einmal die Gegenwart von Wasser und sodann eine nicht zu niedrige und nicht zu hohe Temperatur, etwa zwischen 0 und 100° C. Erhitzen mit gespannten Dämpfen auf über 100° C. zerstört jedes „Ferment“. Übrigens hat jeder fermentative Vorgang eine Vorliebe für eine bestimmte Temperatur.

Viele Substanzen verhindern oder behindern, wenn sie in gewissen Mengen zugegen sind, das Zustandekommen fermentativer Prozesse: man bezeichnet solche Stoffe als antifermentativ wirkende. Auch Substanzen, welche das Wasser molekulär an sich binden, wie das Kochsalz, der Zucker, der Alkohol etc., behindern die Fermentwirkungen in hohem Grade (Einpökeln des Fleisches, Einkochen der Kompotte, Konservierung von Leichenteilen etc.).

Die übliche Einteilung der Fermente in ungeformte und geformte hat im Grunde wenig Wert; denn unter den letzteren versteht man niedere pflanzliche Organismen (Sprosspilze, Spaltpilze etc.), welche, indem sie sich auf günstigem Nährboden rapid vermehren, durch ihre Lebensthätigkeit, ihren Stoffwechsel die bezügliche chemische Umwandlung der organischen Substrate veranlassen, wie z. B. die Hefepilze die Alkoholgährung der Zuckerarten. Substanzen, die durch ihre Anwesenheit die Lebensfähigkeit oder doch die Vermehrungsfähigkeit dieser niederen Organismen aufheben, werden als Antizymotica

oder Antiseptica bezeichnet. Ob in allen Fällen durch die lebenden niederen Organismen erst Fermente erzeugt werden, welche die chemischen Prozesse veranlassen, fragt sich.

Die Art der chemischen Umwandlung, welche infolge der fermentativen oder Gährungsprozesse eintritt, kann im einzelnen eine sehr verschiedene sein. Die Fermente bewirken im allgemeinen Spaltungen organischer Verbindungen in einfachere (stabilere) unter Wasseraufnahme (Hydratation); diesen Prozess kann man in gleicher Weise erzeugen, wenn man die organische Substanz, z. B. die sogenannten Glykoside (cf. dort) mit verdünnten Mineralsäuren resp. Alkalien kocht. Manche Verdauungsvorgänge in unserem Körper, z. B. die Spaltung der Stärke (Amylum) in Dextrin- und Zuckermoleküle, gehören in diese Gattung fermentativer Prozesse. Der hydrolytischen Spaltung (unter Wasseraufnahme) können indes noch weitere Spaltungen des komplizierten Moleküls folgen, wie es z. B. wahrscheinlich bei der Peptonbildung aus Eiweiss bei der Verdauung geschieht.

In anderen Fällen hingegen (und dabei handelt es sich stets um Organismen) finden, wenn reichlich Sauerstoff vorhanden, nicht nur Spaltungen, sondern zugleich sehr kräftige Oxydationen statt: bei der Fermentwirkung wird, wie dies z. B. beim Stoffwechsel in den Geweben (Zellen) des lebenden tierischen Organismus geschieht, zugleich der Sauerstoff aktiviert (tierische Verbrennung). Ein sehr instruktives Beispiel für energische Oxydation bei Gährungsvorgängen (erzeugt durch niedere Organismen) bildet die Essigsäuregährung, bei der der Alkohol (C_2H_6O) zu Essigsäure ($C_2H_4O_2$) wird.

Gewisse Arten von Gährungsprozessen, erzeugt durch niedere Organismen (Saprophyten), fasst man unter dem Namen der Fäulnis zusammen. Für einen Teil dieser Organismen ist die Anwesenheit von Sauerstoff Lebensbedingung (Aërobionten), für einen anderen Teil die Abwesenheit von Sauerstoff (Anaërobionten); manche gedeihen

auf günstigem Nährboden in beiden Fällen. Vollzieht sich die Fäulnis bei Gegenwart von Luftsauerstoff, so finden zugleich sehr kräftige Oxydationen statt, d. h. die kompliziert zusammengesetzte organische Substanz wird nicht nur in immer einfachere Moleküle gespalten, sondern sie unterliegt zugleich einer langsamen Verbrennung, wodurch sie allmählich völlig zerstört wird (Prozess der Verwesung). Die Endprodukte sind auch hier: Kohlensäure, Wasser und Ammoniak. Vorher entstehen jedoch die verschiedensten intermediären Produkte, bei der Fäulnis des Eiweiss z. B. Amidosäuren, organische Basen, schwärzliche Humussubstanzen etc., zum Teil auch flüchtige, übel riechende Stoffe, letztere um so weniger, je energischer die Oxydation (Desodorierung durch starke Oxydationsmittel). Völlige Wasserentziehung hebt alle Fäulnis auf (Mumifikation).

Geht die Fäulnis dagegen bei Abwesenheit von Luftsauerstoff vor sich, so können neben den Oxydationsprozessen zugleich sehr kräftige Reduktionen stattfinden. Es wird nämlich dann das Wasser (welches unbedingt zugegen sein muss) zersetzt, der O desselben wirkt auf einen Teil der organischen Substanz oxydierend, während der H Reduktionsprozesse veranlasst. In diesem Falle entwickeln sich dann als gasförmige Fäulnisprodukte: Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff (aus dem Schwefel der Eiweisskörper). Solche Prozesse beobachtet man z. B. in den unteren Teilen des menschlichen Darmes, wo sich kein Sauerstoff mehr befindet, ebenso bei der sogenannten Vermoderung (in Sümpfen etc.). Sobald genügend O_2 vorhanden, können sich die genannten Gase nicht mehr als Fäulnisprodukte entwickeln, da sie sofort verbrannt werden würden.

Um die Zusammensetzung einer organischen Verbindung festzustellen, ist folgendes zu ermitteln:

- a) Welche Elemente sind in der Verbindung (ausser dem immer vorhandenen Kohlenstoff) enthalten und in welchem prozentischen Mengenverhältnis?
- b) Wie gross ist die Zahl der Atome jedes einzelnen Elementes in der Verbindung und wie hoch demnach das Molekulargewicht?
- c) In welcher Weise sind die Atome untereinander verbunden und gelagert?

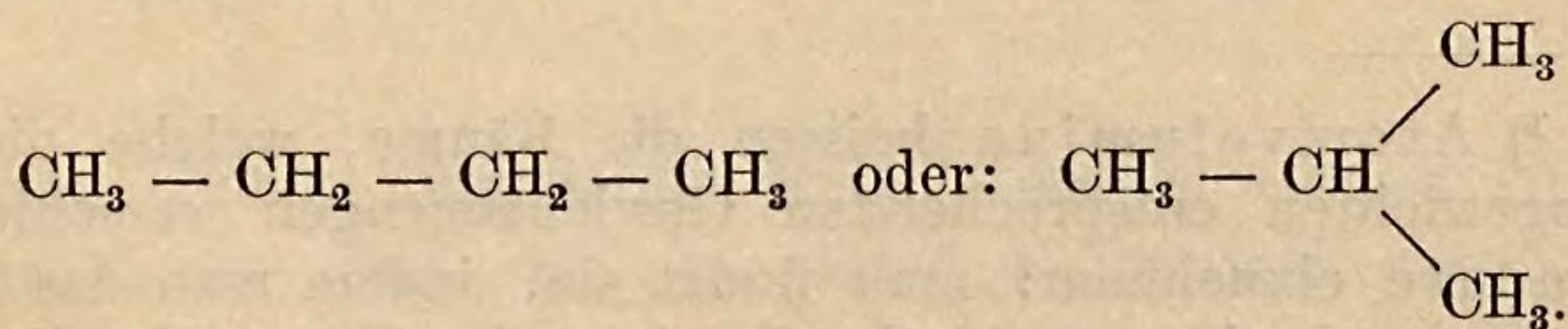
Aus der Beantwortung der ersten Frage ergibt sich die sogenannte prozentische Formel der Verbindung, aus der zweiten die empirische Formel, aus der dritten die Konstitutionsformel, resp. die stereochemische Struktur.

Die prozentische Zusammensetzung einer organischen Verbindung in Bezug auf das relative Gewicht der sie zusammensetzenden Elemente ermittelt man durch die sogenannte Elementaranalyse, die grosse Errungenschaft Liebig's. Die Verbindung CH_4 z. B. enthält 75 Gewichtsprocente Kohlenstoff und 25 Gewichtsprocente Wasserstoff (weil 1 Atom C zwölfmal so schwer ist als 1 Atom H). Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ enthält: 52,2 Gew. % Kohlenstoff, 13,0 Gew. % Wasserstoff und 34,8 Gew. % Sauerstoff. — Mit dieser Ermittlung ist aber nur der erste Schritt gethan: es versteht sich von selbst, dass z. B. die Verbindung C_4H_8 genau dieselben prozentischen Gewichtsverhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff ergibt, wie die Verbindung C_2H_4 , obschon das Molekulargewicht der ersteren doppelt so gross ist als das der zweiten. Ebenso ergeben z. B. die Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ genau die gleiche prozentische Zusammensetzung in Bezug auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Solche Verbindungen nennt man polymer.

Zur Feststellung der Atomzahl, mit der jedes einzelne Element in der Verbindung auftritt, muss demnächst das Molekulargewicht der ganzen Verbindung bestimmt werden. Das geschieht bei flüchtigen Körpern durch die Dampfdichtebestimmung (cf. den allgem. Teil), bei

organischen Verbindungen, welche Säuren oder Basen sind, durch Bestimmung der Verbindungsgewichte, in denen sich ein Metall, bezw. eine Säure mit ihnen zum Salz vereinigt, bei in Wasser löslichen organischen Verbindungen auch durch die Bestimmung des osmotischen Drucks oder der Siedepunktserhöhung, resp. Gefrierpunktserniedrigung der Lösung. In Wasser gelöste Verbindungen, welche nicht Leiter zweiter Ordnung sind, also nicht hydrolytisch zerlegt werden, wie z. B. der Zucker, üben einen osmotischen Druck aus, der genau so gross ist, wie der Druck, den sie in Gasform bei gleicher Zahl ihrer Moleküle auf den gleichen Raum ausüben würden. Die Lösung trennt also die Moleküle in gleicher Weise voneinander, wie die Vergasung sie trennt, und ermöglicht sie die gleiche Energie zu entfalten. Äquimolekulare Lösungen, d. h. Lösungen, welche von verschiedenen Stoffen die gleiche Zahl von Molekülen enthalten, üben einen gleich starken osmotischen Druck aus.

Kennt man nun die prozentische Zusammensetzung und das Molekulargewicht, so kann man die sogenannte empirische Formel der organischen Verbindung aufstellen, aber auch damit ist noch nicht viel erreicht; denn dieselben Elemente in derselben Zahl können doch verschiedene konstituierte Verbindungen aufbauen. Solche Verbindungen nennt man isomer; z. B. kann die Verbindung C_4H_{10} konstituiert sein:



Beide besitzen verschiedene Eigenschaften. Es muss also noch die Konstitution oder chemische Struktur, d. h. die Art der Atomverbindungen untereinander und ihrer Lagerung zueinander, ermittelt werden. Das ist im allgemeinen eine sehr schwierige Aufgabe, deren Schwierigkeit mit der Zahl der Atome im Moleküle wächst. Sie

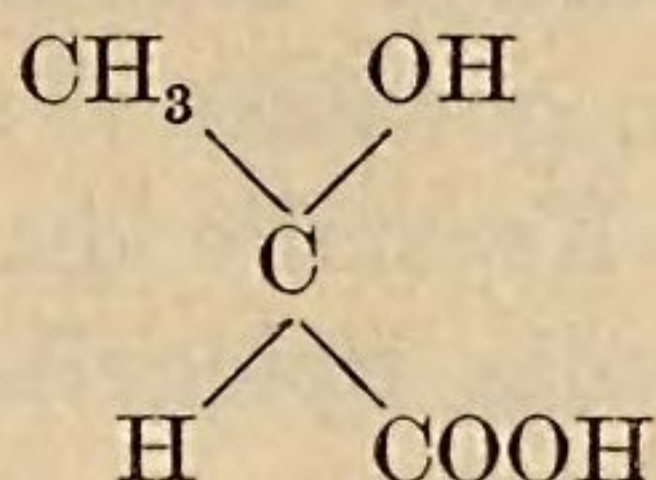
gelingt zum Teil auf Umwegen, durch Zerlegen der Verbindung in einfachere, schon genauer bekannte Körper und Wiederaufbau aus diesen (Synthese). In neuerer Zeit hat man indes noch andere Hilfsmittel gewonnen, welche mitunter Aufschluss über die Konstitution der Verbindungen geben können, so die Verhältnisse des Molekularvolumens¹⁾, der Schmelz- und Siedepunkte, sowie gewisser optischer Eigenschaften, besonders der Lichtbrechung (Molekularrefraktion).

Am fruchtbarsten aber sind neuerdings diejenigen Untersuchungen geworden, welche zwischen der Eigenschaft gewisser organischer Verbindungen, die Ebene des polarisierten Lichts zu drehen, und ihrer chemischen Struktur Beziehungen aufgedeckt haben (Stereochemie, von Pasteur begründet, von Le Bel und namentlich von van t'Hoff weiter ausgeführt).

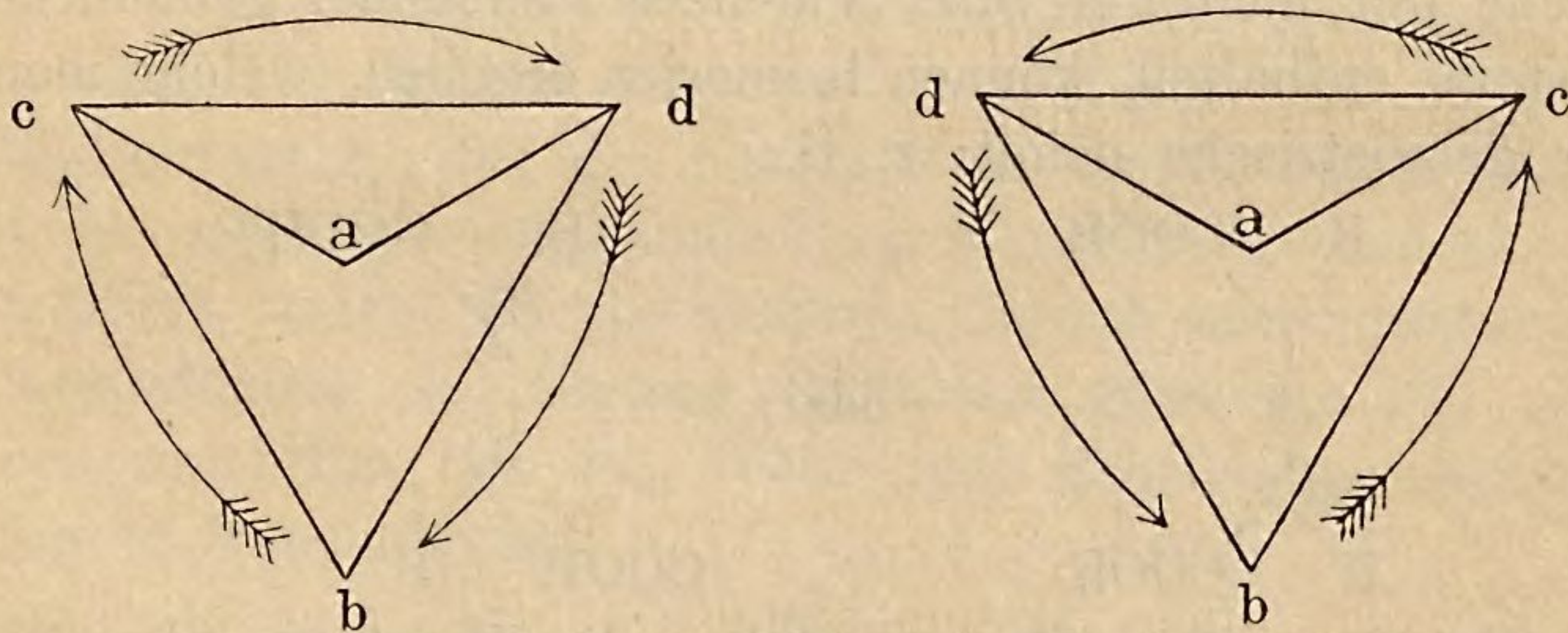
Es ergibt sich hieraus eine Erklärung für die sogenannten physikalischen Isomerien, d. h. für die Tatsache, dass Verbindungen, welche scheinbar sogar ganz gleich konstituiert sind (also nicht chemisch isomer) und nach allen Richtungen hin die gleichen chemischen Eigenschaften zeigen, in Bezug auf gewisse physikalische Eigenschaften doch differieren, indem z. B. die eine die Polarisationsebene des Lichts nach rechts, die andere nach links, die dritte gar nicht dreht (optisch inaktiv). Das trifft z. B. bei einer Milchsäureart zu. Es hat sich nun

¹⁾ Atomvolumina heissen die Räume, welche die den Atomgewichten entsprechenden Gewichtsmengen verschiedener Elemente einnehmen; man findet sie, indem man das Atomgewicht durch das spezifische Gewicht des Elementes dividiert. Ebenso nennt man Molekularvolumina die relativen Räume, welche die den Molekulargewichten entsprechenden Gewichtsmengen verschiedener zusammengesetzter Körper einnehmen; sie ergeben sich durch Division des Molekulargewichts mit dem spezif. Gewicht derselben Substanz. So hat z. B. der Alkohol das Molekulargewicht 46 und das spez. Gew. 0,736, also das Molekularvolumen = 62,5, d. h. 46 Gramm Alkohol nehmen bei der Temperatur seines Siedepunkts den Raum von 62,5 CCm. ein.

herausgestellt, dass jeder optisch aktive Körper in seinem Moleküle mindestens ein sogenanntes asymmetrisches, d. h. an vier verschiedenartige Elemente oder Atomgruppen gebundenes Kohlenstoffatom enthält; z. B. in der Milchsäure:



Die Lagerung der vier Atome oder Atomgruppen um das 4-wertige C-Atom darf man sich aber nicht, wie es hier scheinen könnte, in einer Ebene, sondern nur körperlich vorstellen; es entsteht dadurch, wenn man sich alle vier Punkte im Raume miteinander verbunden denkt, ein tetraëdrischer Körper, in dessen Mitte man sich das C-Atom zu denken hat. Denkt man sich nun alle vier Punkte verschieden (resp. in verschiedenem Abstand von dem C-Atom) so entstehen zwei Systeme:



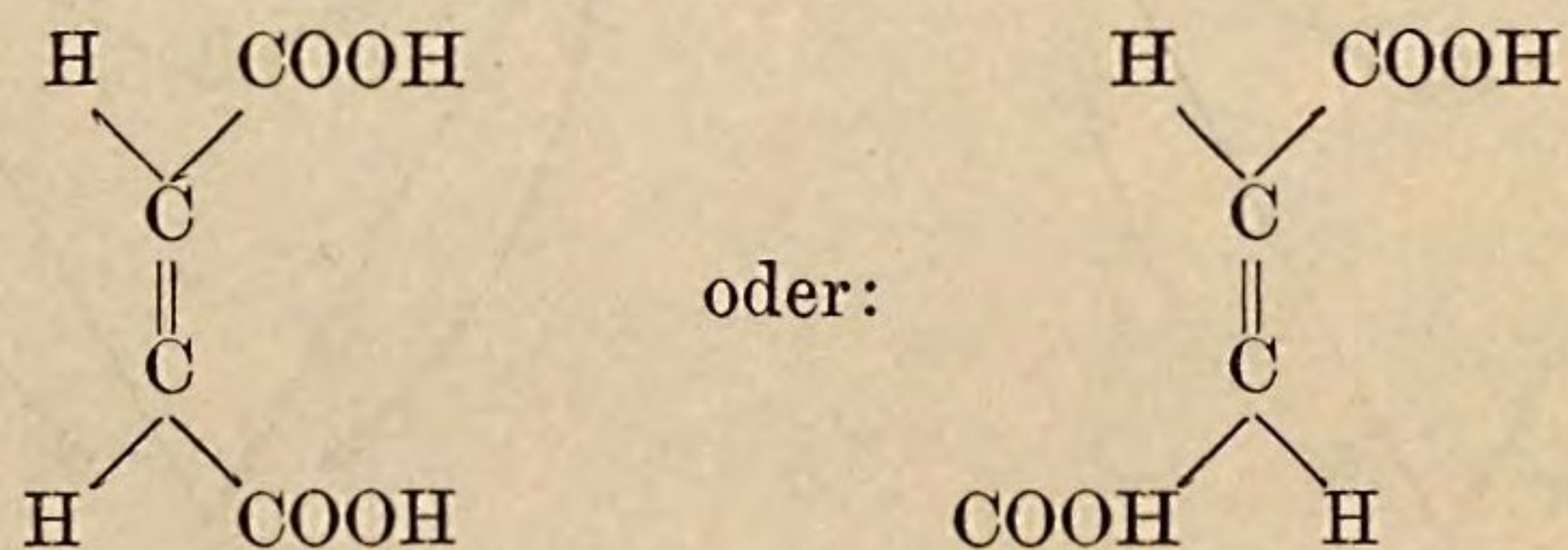
Um von a ausgehend über b und c nach d zu gelangen, muss man sich im ersten Falle nach rechts (im Sinne des Uhrzeigers), im letzteren nach links (entgegengesetzt) bewegen. Beide Systeme sind also nicht miteinander identisch, sie verhalten sich, wie Gegenstand und Spiegelbild, wie rechte Hand und linke Hand.

Alle optisch aktiven Verbindungen enthalten mindestens ein asymmetrisches C-Atom und zeigen drei Modifikationen, eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und

eine optisch inaktive, die durch Zusammentritt von gleich vielen Molekülen der beiden ersteren Modifikationen entsteht und daher in diese spaltbar ist. Die Zerlegung kann geschehen durch Einwirkung gewisser Pilze, welche nur die eine Modifikation aufzehren, oder durch fraktionierte Krystallisation gewisser Verbindungen oder endlich durch Aussuchen der Krystalle der beiden Modifikationen, von denen die einen das Spiegelbild der anderen bilden (enantiomorphe Krystalle).

Enthält eine organische Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, wie z. B. die Weinsäure, so existieren sogar vier Modifikationen, eine rechts-, eine linksdrehende, eine optisch inaktive, in die beiden ersten spaltbare und eine optisch inaktive, nicht ohne Zerstörung spaltbare. In letzterer ist das eine asymmetrische System in rechtsdrehender Stellung, das andere in linksdrehender.

Auch ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, d. h. solche, welche mit mehreren ihrer Valenzen aneinander gebundene C-Atome enthalten, können Isomerien ergeben, welche man hier geometrische nennt; z. B.:

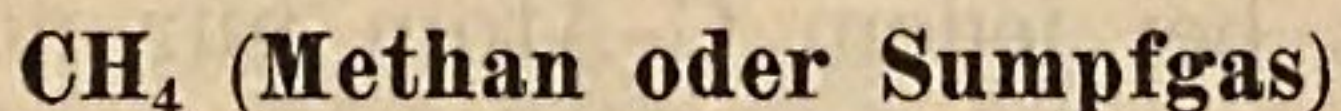


Bei dem einen System stehen die H-Atome übereinander, bei dem anderen gekreuzt. Eine optische Aktivität ist hier unmöglich, da das C-Atom mit den daran gebundenen Atomen oder Atomgruppen in einer Ebene liegen muss.

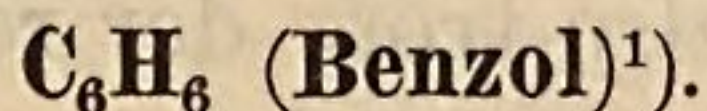
Auch bei gewissen Stickstoffverbindungen (Oximen, Azo- und Diazoverbindungen) treten ähnliche Isomerien auf.

Diejenigen organischen Verbindungen, deren Konstitution bereits bekannt ist, lassen sich zum weitaus

grössten Teil auf zwei Kohlenwasserstoffe zurückführen, und zwar entweder auf den einfachsten,

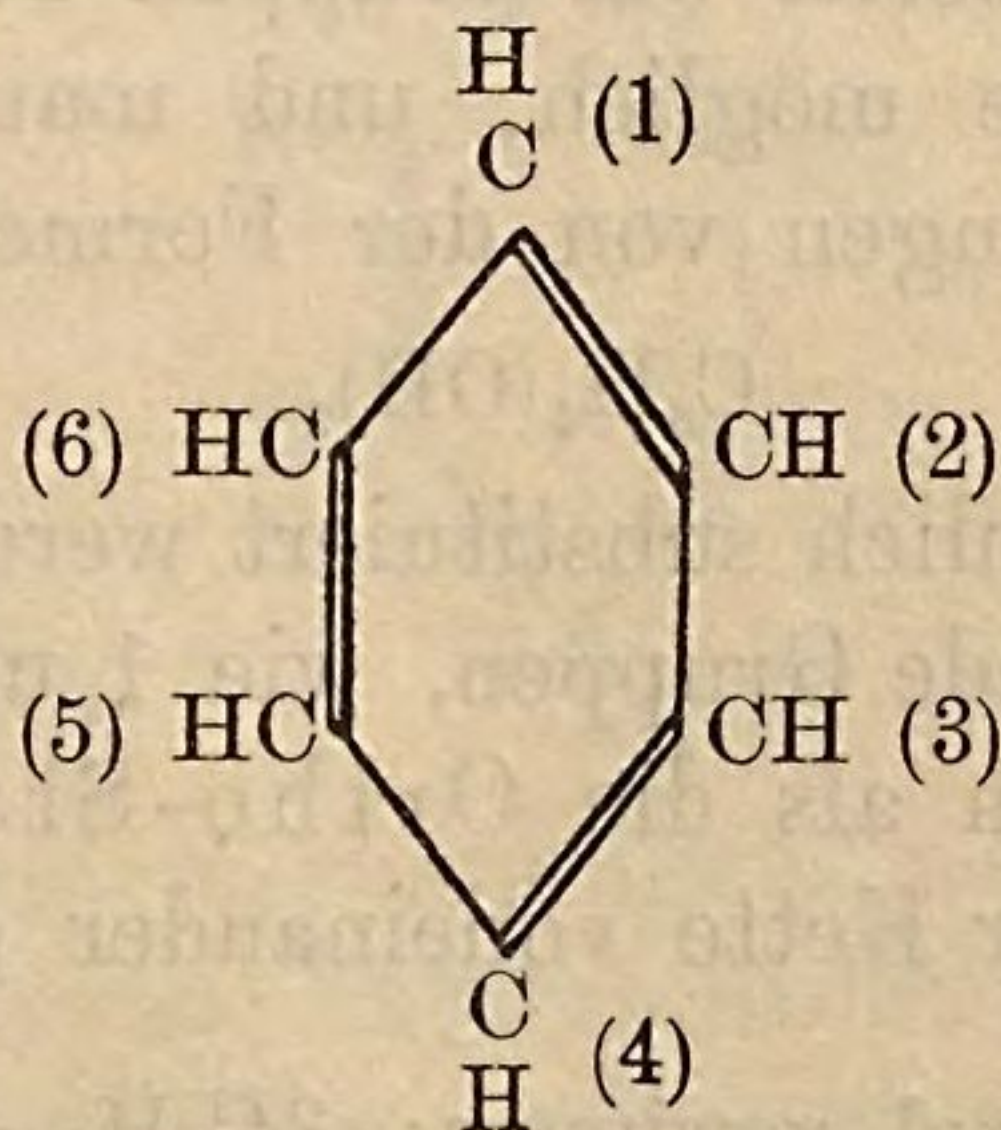


oder auf einen komplizierten:



Die erste Gruppe umfasst die **Glieder der sogenannten Fettreihe**, auch aliphatische Verbindungen, Alkyl- oder Methanderivate genannt, deren Moleküle offene Kohlenstoffketten enthalten, und zwar als gesättigte oder ungesättigte Verbindungen. Die zweite Gruppe dagegen umfasst die sogenannten **aromatischen** (isocyklischen) Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome in geschlossenen Atomketten, sogen. Ringsystemen enthalten. Für eine organische Verbindung stellt sich also meist die Alternative, ob sie zur Fettreihe oder zur aromatischen Reihe gehört. Eine dritte Gruppe von Verbindungen, die heterocyklischen, steht der aromatischen Gruppe sehr nahe und bildet, wie diese, ringförmig geschlossene Atomsysteme, die aber nicht bloss aus Kohlenstoffatomen bestehen.

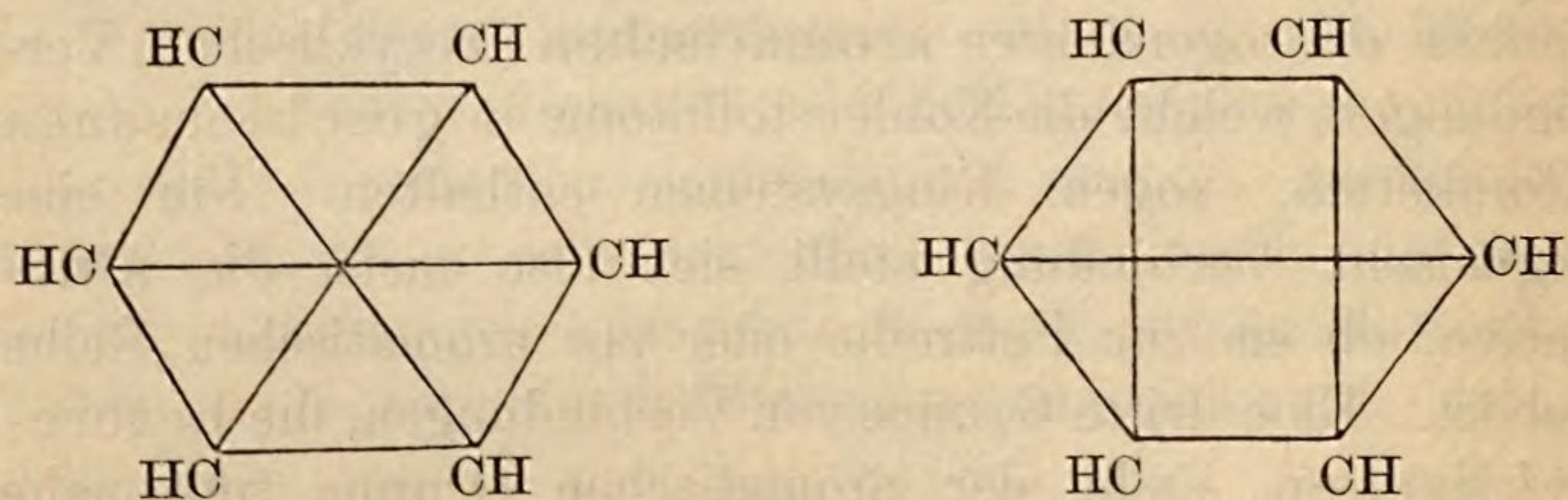
Die Konstitution des Methans (CH₄) lässt nur eine Möglichkeit zu; für die Konstitution des Benzols (C₆H₆) ist fast allgemein die geniale Ring-Hypothese (von Kekulé) adoptiert, welche für die moderne Chemie der aromatischen Verbindungen so überaus fruchtbar geworden ist, aber doch immerhin nur den Wert eines Erklärungsversuches, eines Schemas besitzt.



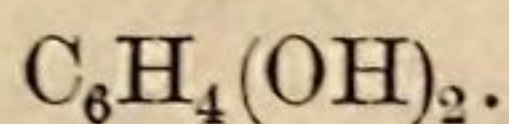
¹⁾ Aus einem vom Methan sich ableitenden ungesättigten Kohlenwasserstoff C₂H₂ (Acetylen) lässt sich durch Poly-

Die sechs C-Atome sind ringförmig, und zwar abwechselnd immer je mit zwei und mit einer Valenz verbunden, so dass bei jedem C-Atom nur noch eine Valenz nachbleibt, die durch das H-Atom gesättigt ist. Das Molekül verhält sich also trotz der relativ geringen Anzahl der H-Atome wie ein gesättigtes. Überhaupt sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe im allgemeinen H-ärmer, als die der Methanreihe.

Andere für den Benzolring aufgestellte Schemate sind z. B. die folgenden:



Die sechs CH-Gruppen des Benzolrings werden, wie in dem ersten Schema angedeutet, mit den Ziffern 1—6 bezeichnet, und zwar aus folgendem Grunde: wird das H-Atom in einer der sechs CH-Gruppen substituiert, z. B. durch das einwertige Hydroxyl (-OH), so ist es völlig gleichgültig, in welcher von den sechs Gruppen dies geschieht, es wird immer die nämliche Verbindung gebildet. Werden dagegen zu gleicher Zeit die H-Atome in zwei von den sechs CH-Gruppen substituiert, so sind offenbar drei Fälle möglich, und man erhält z. B. drei isomere Verbindungen von der Formel:

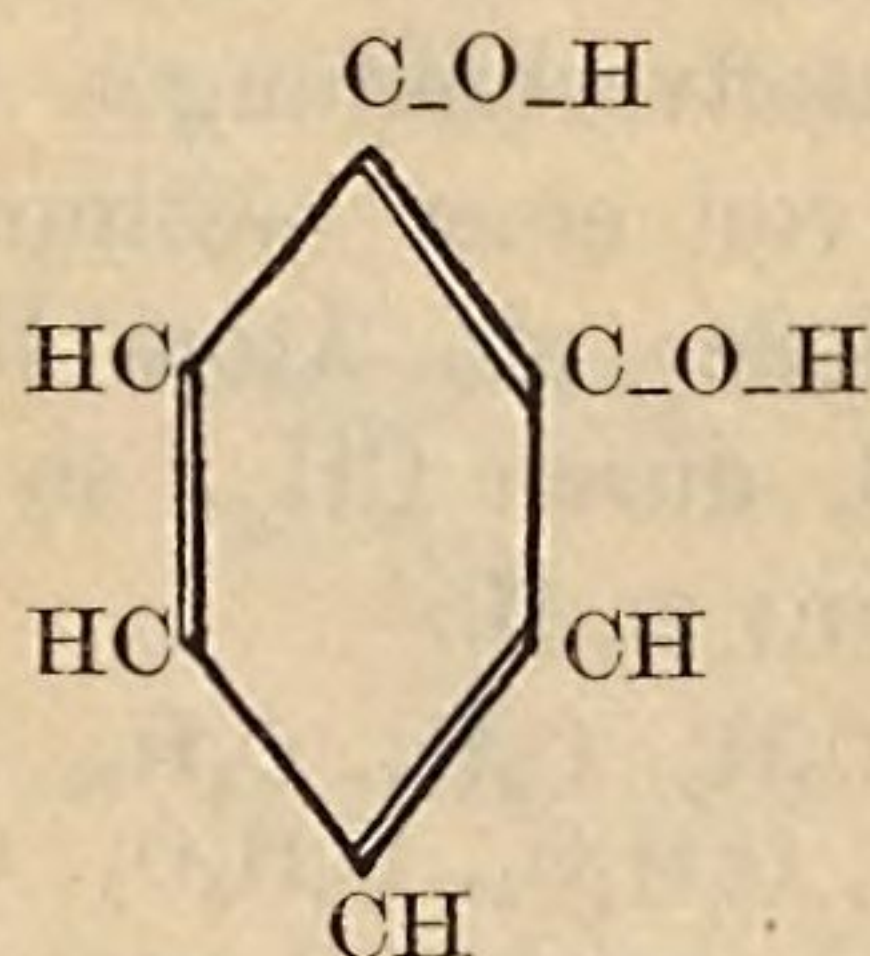


Es können nämlich substituiert werden: entweder zwei nebeneinanderliegende Gruppen, wie 1 und 2, 2 und 3 etc.; dies bezeichnet man als die Ortho-Stellung, oder zwei durch ein Glied der Kette voneinander getrennte Gruppen,

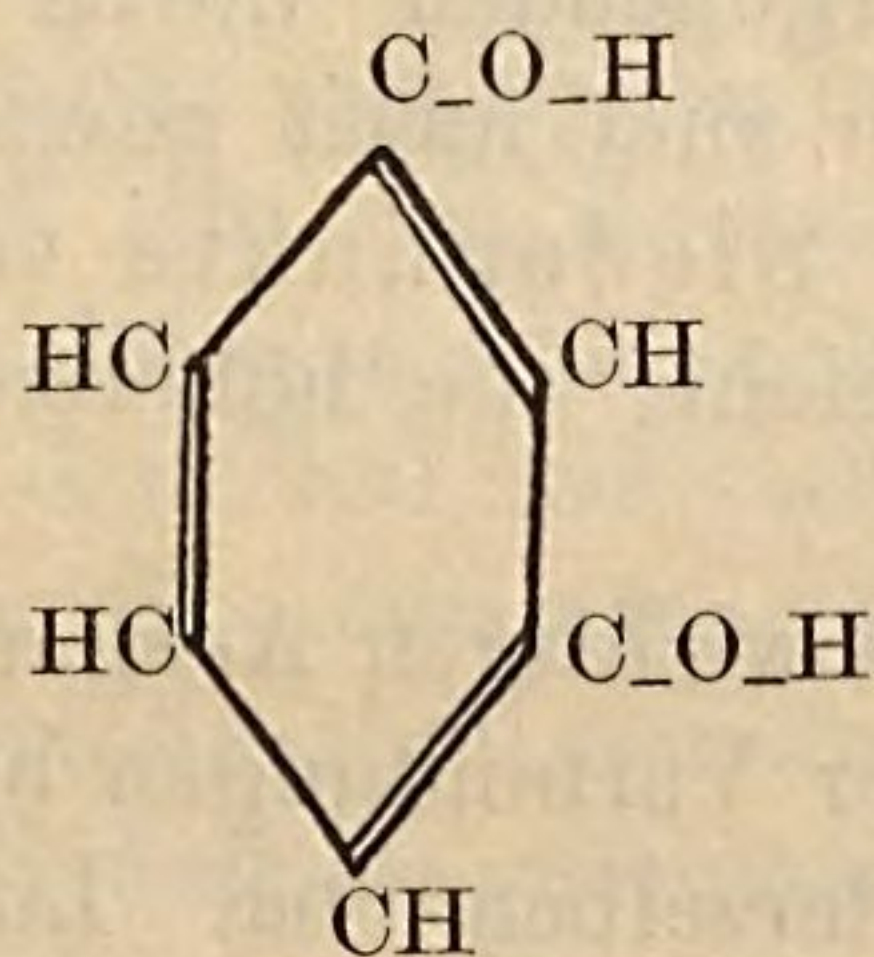
merisierung das Benzol gewinnen: $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$, ein Beweis, dass zwischen beiden Hauptgruppen der Kohlenstoffverbindungen ein Zusammenhang besteht.

wie 1 und 3, 2 und 4 etc., die sogenannte Meta-Stellung, oder endlich zwei im Ring einander gegenüberliegende, also durch zwei Glieder der Kette getrennte Gruppen, wie 1 und 4, 2 und 5 etc., was man als Para-Stellung bezeichnet. Es entsprechen also den Formeln des Dioxybenzols

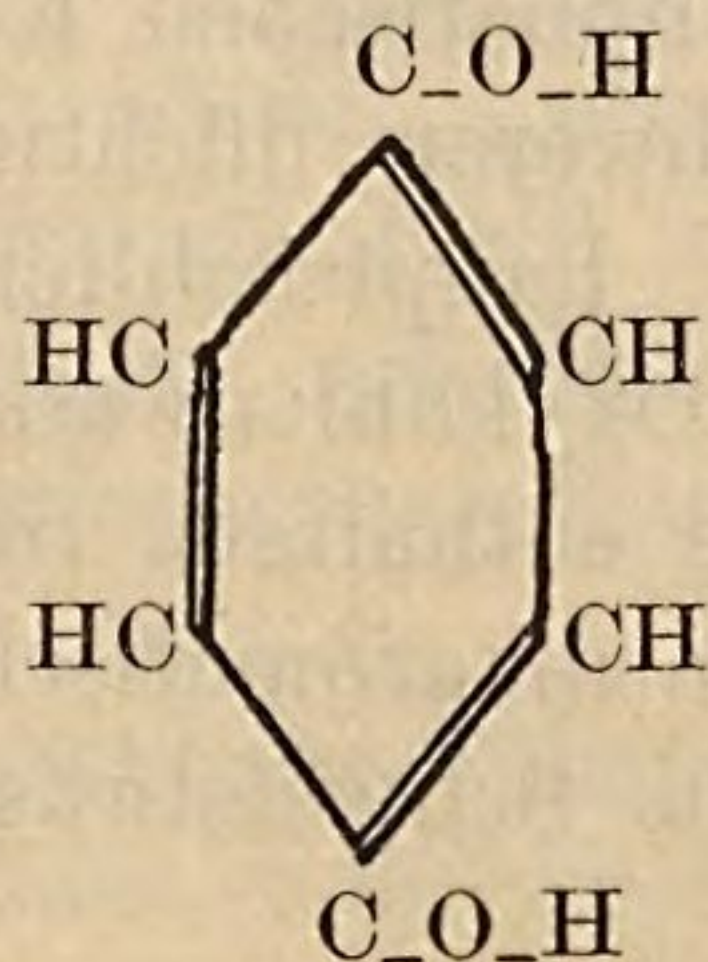
in der Ortho-Stellung:



in der Meta-Stellung:



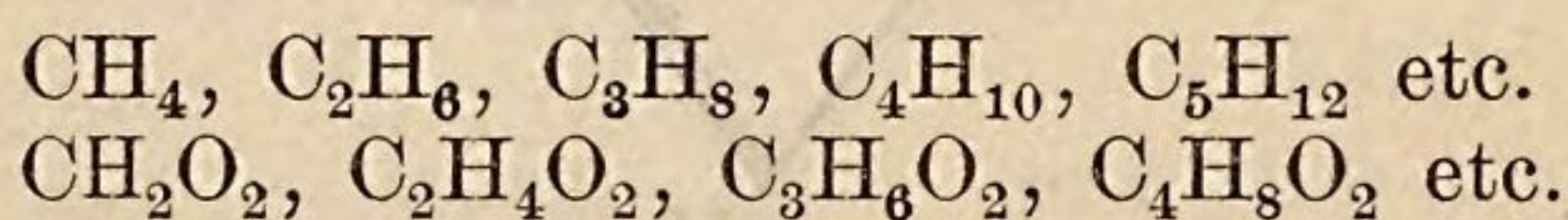
in der Para-Stellung:



Sämtliche drei Verbindungen sind bekannt (Brenz-katechin, Resorcin, Hydrochinon) und unterscheiden sich in den Eigenschaften voneinander nicht unbeträchtlich (chemische, nicht physikalische Isomerie).

Wie oben betont wurde, lassen sich die organischen Verbindungen auf die Kohlenwasserstoffe zurückführen. Durch substituierende Einführung bestimmter Elemente und Atomgruppen (Radikale) entstehen nun Gruppen typischer organischer Verbindungen mit eigentümlichen, bei allen Gliedern der betreffenden Gruppe neben allen sonstigen Verschiedenheiten nachweisbaren Charakteren. Hierdurch wird die Übersicht über die unendliche Fülle der Kohlenstoffverbindungen wesentlich erleichtert.

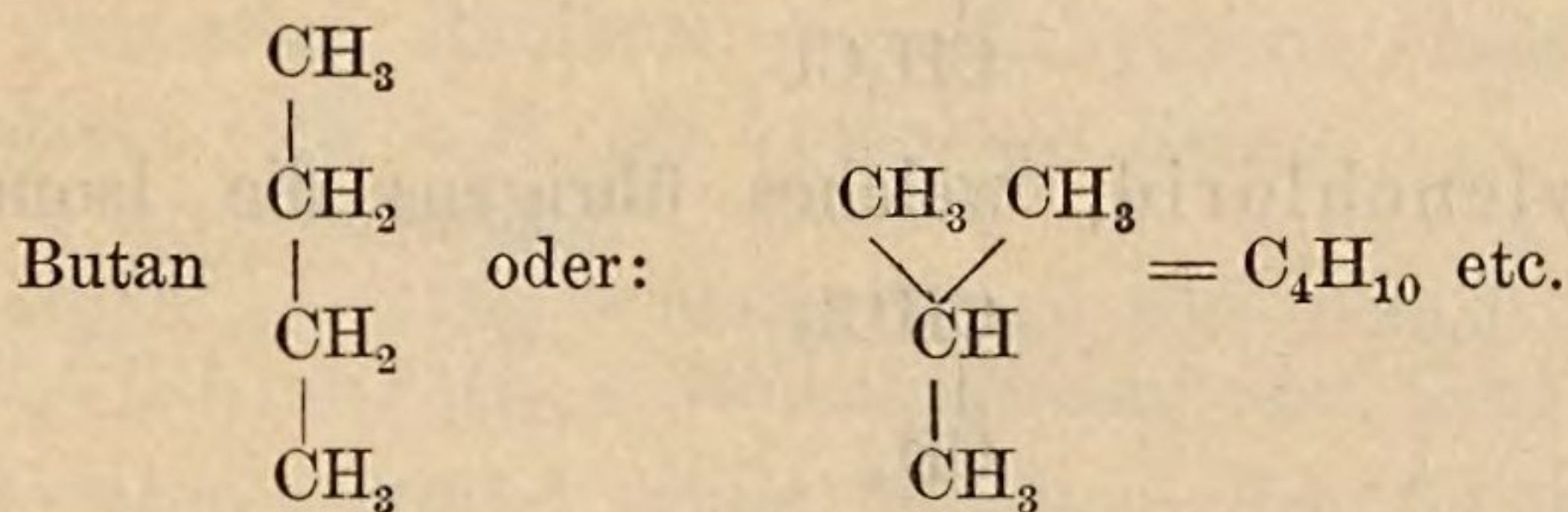
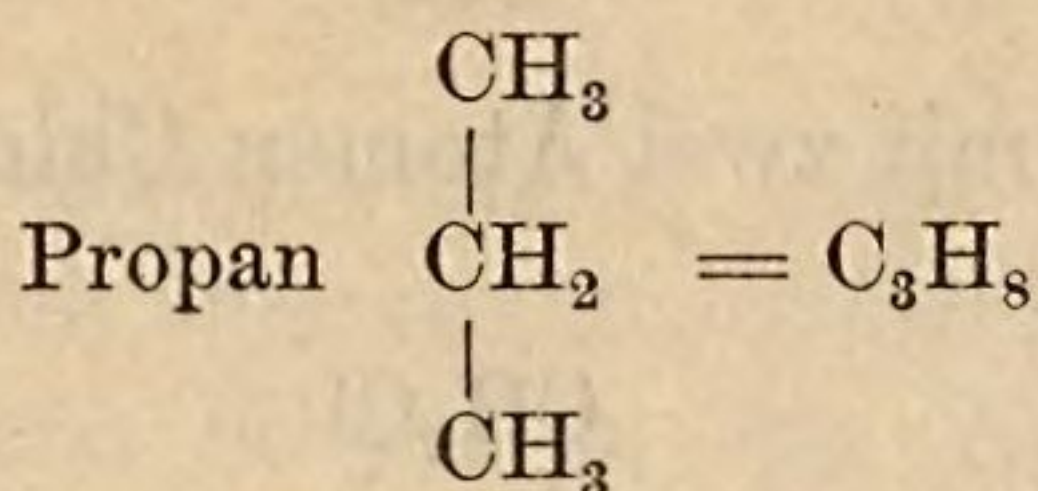
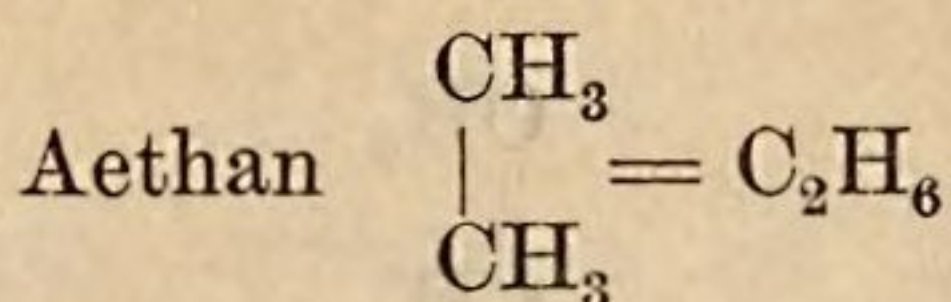
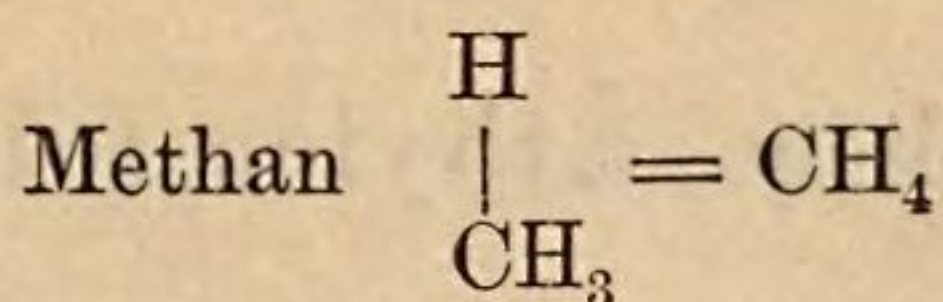
Ersetzt man, von einer bestimmten Verbindung ausgehend, immer wieder ein Atom H durch die nämliche Atomgruppe, z. B. durch CH_3 , so entstehen sogenannte homologe Reihen; z. B.:



Jedes Glied der Reihe unterscheidet sich von dem unmittelbar vorhergehenden durch ein Plus von CH_2 . Mit solchen Reihen sind meist gewisse Regelmässigkeiten im Wachsen der Siedepunkte verbunden, so dass die niederen Glieder leicht, die höheren (C-reicheren) schwer flüchtig sind.

Einen überaus wichtigen Ausgangspunkt für die Herstellung organischer Verbindungen bildet die Steinkohle: durch Erhitzen derselben bei Luftabschluss (trockene Destillation) erhält man ein flüchtiges Gasgemisch (Leuchtgas), besonders aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehend, und ein schwerer flüchtiges Produkt (Steinkohlentheer), das hauptsächlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Oxykohlenwasserstoffen etc. besteht. Der in der Steinkohle enthaltene Stickstoff wird teils als Ammoniak, teils in Form aromatischer Basen (Anilin etc.) gewonnen, Schwefel als Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.

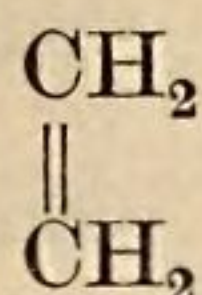
1. Die Kohlenwasserstoffe. — Von der Verbindung CH_4 ausgehend gelangt man zunächst zur homologen Methan-Reihe:



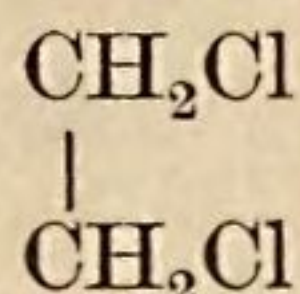
Der letzte Fall zeigt also schon die Möglichkeit einer Isomerie (Isobutan), und je C-reicher die Glieder der Reihe werden, um so zahlreicher werden die möglichen Isomeren. Ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ würde schon 75 mögliche Isomeren zulassen. Die höheren Glieder werden nach der Zahl der C-Atome im Moleküle als Pentan, Hexan, Heptan etc. bezeichnet. Die genannten Kohlenwasserstoffe sind sämtlich gesättigt: nimmt man ihnen ein Atom H weg, so entstehen die einwertigen Radikale (Alkoholradikale), die man mit der Endung -yl als Methyl ($-\text{CH}_3$), Äthyl ($-\text{C}_2\text{H}_5$), Propyl ($-\text{C}_3\text{H}_7$), Butyl ($-\text{C}_4\text{H}_9$), Amyl ($-\text{C}_5\text{H}_{11}$) etc. etc. bezeichnet. Sie können im freien Zustande nicht existieren. Von ihnen leiten sich die einwertigen Alkohole der Methylreihe und die entsprechenden einbasischen Säuren der Ameisensäurereihe ab.

Entzieht man den gesättigten Kohlenwasserstoffen zwei Atome H, so entstehen die zweiwertigen Radikale, die man mit der Endung -ylen als Methylen ($-\text{CH}_2-$), Äthylen ($-\text{C}_2\text{H}_4-$), Propylen ($-\text{C}_3\text{H}_6-$) etc. bezeichnet. Sie können durch doppelte Bindung zweier C-Atome im Molekül auch frei als ungesättigte Verbindungen existieren; z. B. ist das

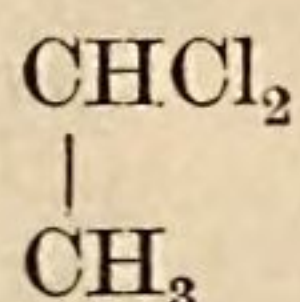
im Leuchtgas enthaltene Äthylen (oder ölbildendes Gas) zusammengesetzt:



addiert sich aber mit zwei Atomen Chlor zu der gesättigten Verbindung:

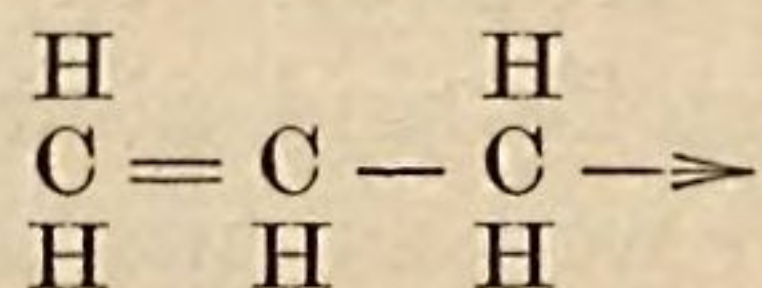


dem Äthylenchlorid, welches übrigens die Isomerie:

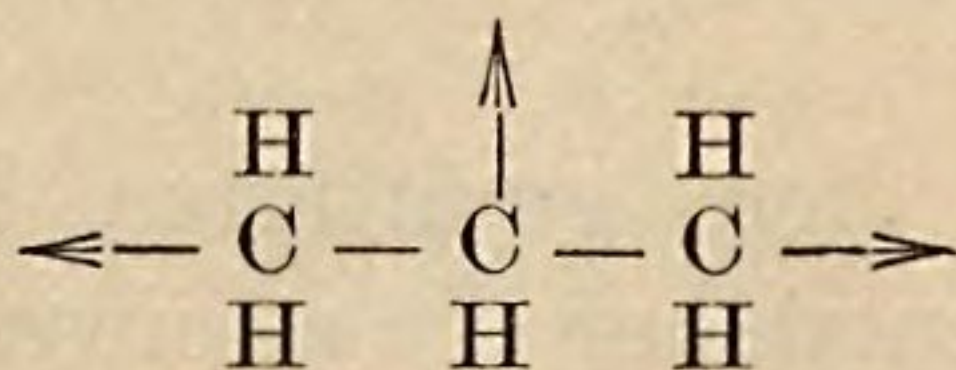


(Äthylidenchlorid) zulässt.

Von den Radikalen der Äthylenreihe leiten sich die zweiwertigen Alkohole der Reihe (Glykole), sowie die entsprechenden Säuren der Milchsäurereihe ab. Entzieht man den gesättigten Kohlenwasserstoffen drei Atome H, so entstehen Radikale, die entweder, wie das Allyl (C_3H_5) einwertig sind, nämlich:

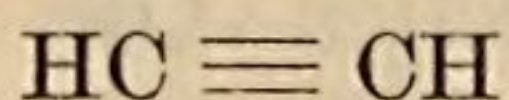


Von diesen leiten sich einwertige Alkohole und die einbasischen Säuren der Akrylsäurereihe (nach einem höheren Gliede auch Ölsäurereihe genannt) ab. Das Radikal C_3H_5 kann aber als Propenyl (oder Glyceryl) auch dreiwertig sein, nämlich:



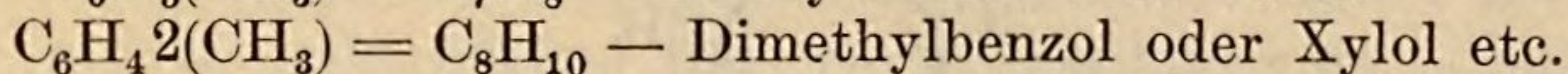
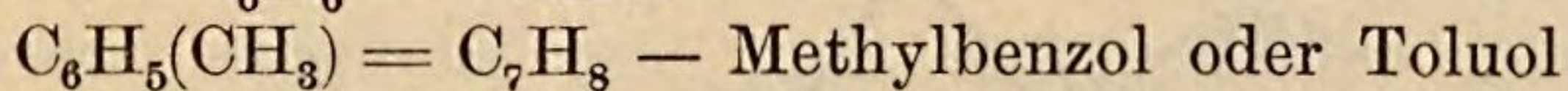
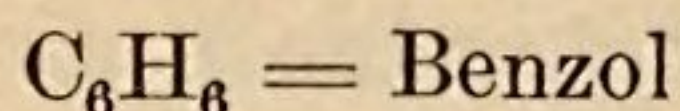
Von diesen leiten sich dreiwertige Alkohole, wie das Glycerin, ab. Entzieht man den gesättigten Kohlenwasserstoffen vier Atome H, so erhält man ungesättigte Verbindungen, die durch dreifache Bindung von zwei C-Atomen

auch im freien Zustande existieren können, z. B. das Acetylen (C_2H_2):

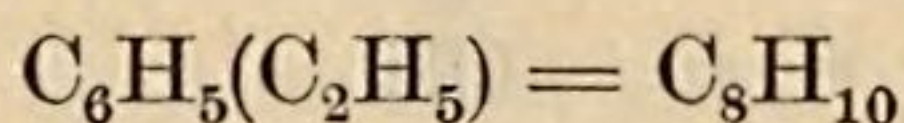


welches im Leuchtgas enthalten ist und diesem seinen Geruch erteilt.

Die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe leiten sich vom Benzol ab, zunächst dadurch, dass einzelne oder mehrere H-Atome des Benzols durch die oben genannten Radikale der Methylreihe ersetzt werden. So ergibt sich z. B. als homologe Reihe:

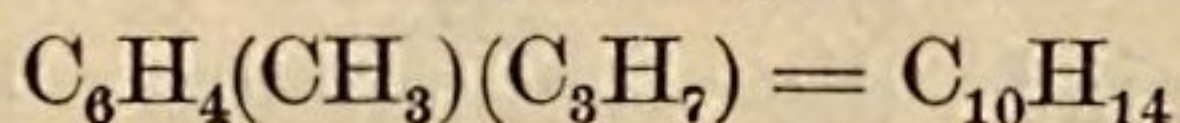


Letzteres besitzt schon drei Isomerien (in der Ortho-, Meta- und Parastellung), ausserdem ist ihm aber das Äthylbenzol isomer:

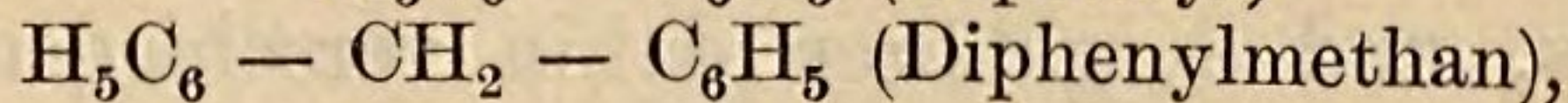
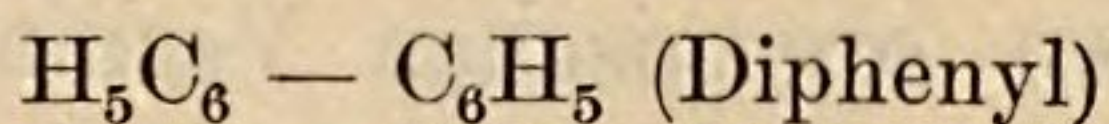


von welchem nur eine Möglichkeit existiert.

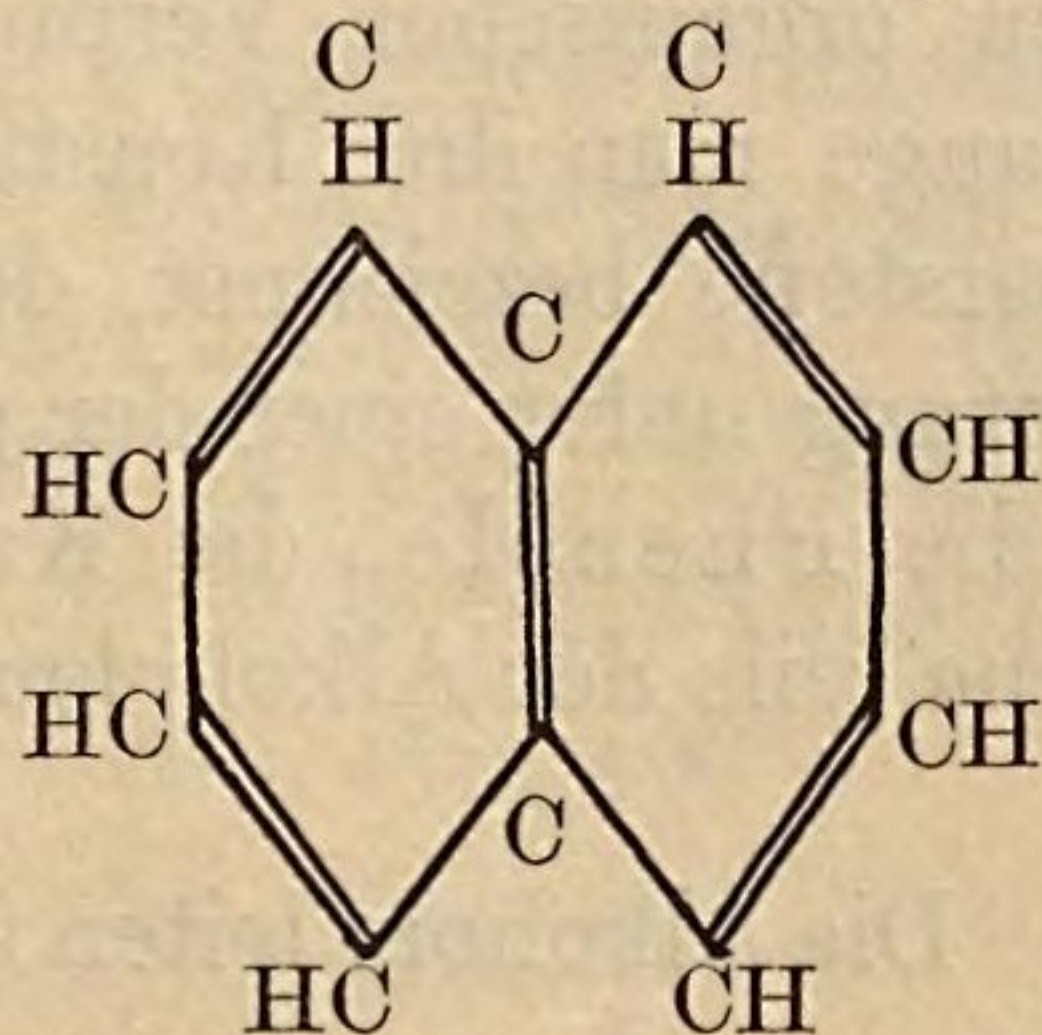
Der als Cymol ($C_{10}H_{14}$) bezeichnete aromatische Kohlenwasserstoff ist Methylpropylbenzol:



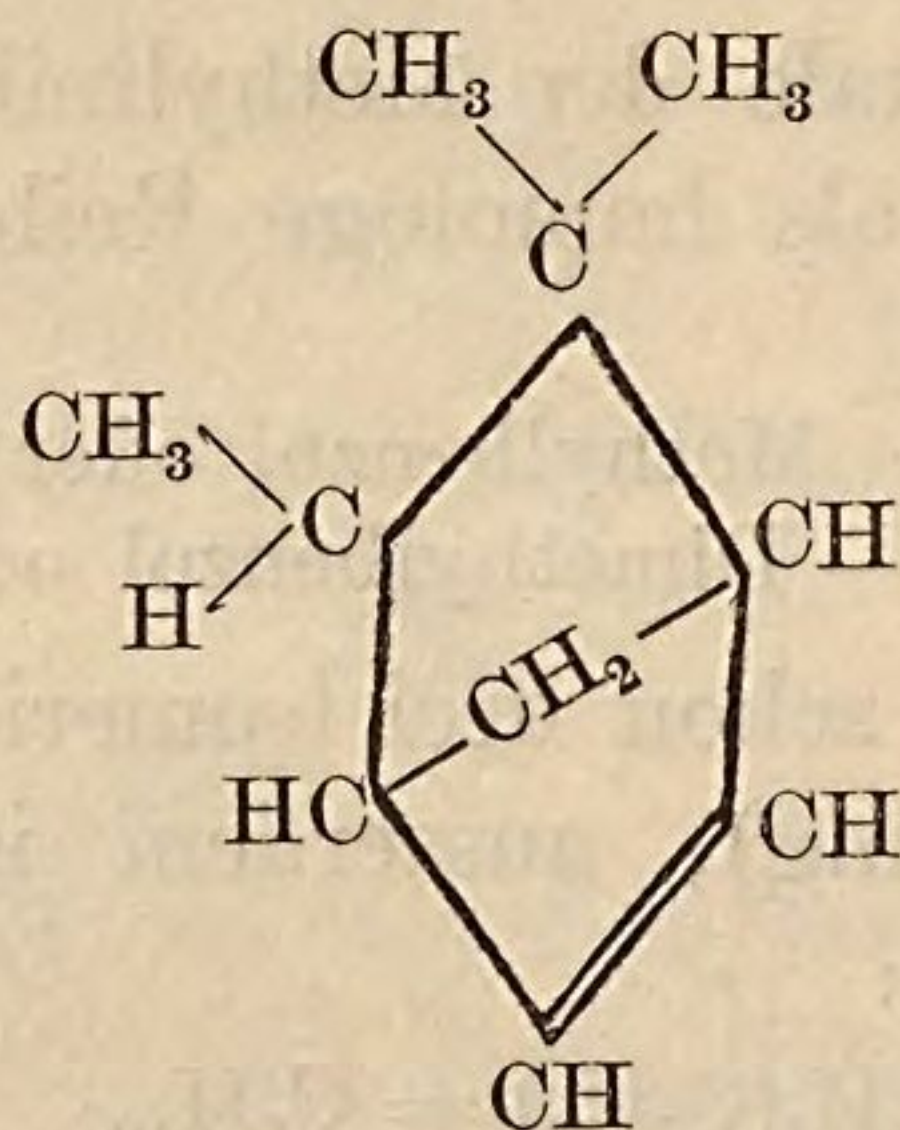
Neue aromatische Kohlenwasserstoffe ergeben sich durch Verankerung zweier Benzolringe aneinander, resp. durch einen Methan- etc. Rest; z. B.:



sowie durch Kondensierung zweier oder mehrerer Benzolringe, z. B. das Naphthalin ($C_{10}H_8$):



Eine eigenartige Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe bilden ferner die sogenannten Terpene (cf. unten die Gruppe der ätherischen Öle und Kampferarten), in denen die doppelte Bindung der C-Atome im Benzolring teilweise in einfache Bindung übergegangen ist. So nimmt man z. B. als Konstitution des Pinens ($C_{10}H_{16}$), welches als rechts- und linksdrehendes das Terpentinöl zusammensetzt, die folgende an:

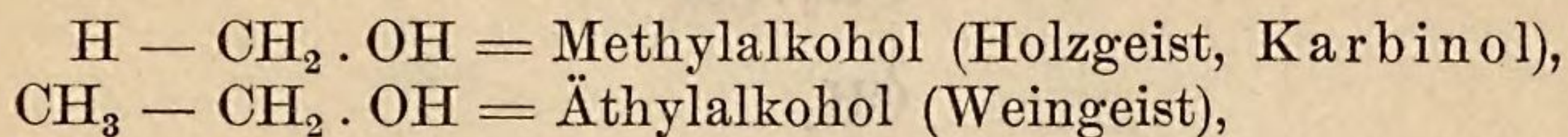


Die Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe nimmt im allgemeinen mit der Zahl der C-Atome im Moleküle ab: während die C-ärmeren gasförmig sind (wie Methan, Äthylen, Acetylen etc.), sind die C-reicheren bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (wie Benzol etc.) oder gar fest (wie das Naphthalin, die Kohlenwasserstoffe im Paraffin etc.).

2. Oxykohlenwasserstoffe. Die Zahl der aus C, H und O bestehenden organischen Verbindungen ist ungeheuer gross, und es gehören dahin verschiedene, im folgenden näher zu besprechende Gruppen (Alkohole, Äther, Ester, Säuren, Anhydride, Aldehyde, Ketone). Es giebt zwar gewisse Arten organischer Verbindungen, die man speziell (zumal solange man ihre Konstitution nicht kennt) als Oxykohlenwasserstoffe bezeichnet, doch lassen sie sich bei näherer Betrachtung unter einer der genannten Gruppen unterbringen, wie die Phenole, die Kampferarten, die Chinone etc., welche teils den Alkoholen, teils den Ketonen zugehören.

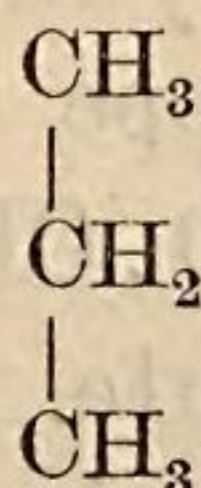
3. Alkohole. Die Alkohole leiten sich im allgemeinen

aus den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass je ein H durch ein Hydroxyl (-OH) ersetzt wird. An jedem C-Atom lässt sich diese Substitution nur einmal vollziehen. Aus den Kohlenwasserstoffen CH_4 und C_2H_6 lässt sich, sofern bei letzterem die Substitution nur an einem C-Atom geschieht, nur je ein Alkohol ableiten, nämlich:

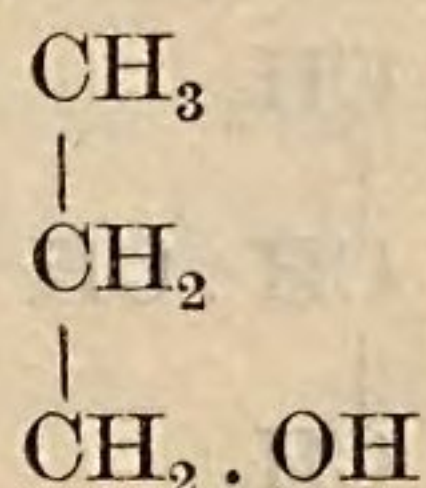


von denen der letztere den Gattungsnamen Alkohol schlechtweg führt. Werden jedoch die Kohlenwasserstoffe reicher an Kohlenstoff, so sind mehrere Fälle (von Isomerien) möglich, und man unterscheidet daher zunächst primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Innerhalb jeder Gattung kann es aber wieder ein- und mehrwertige Alkohole geben.

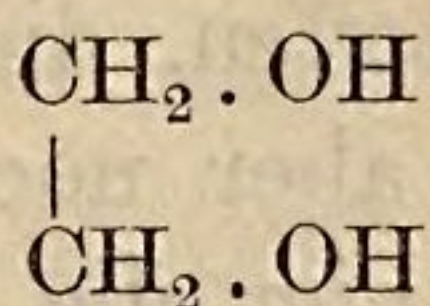
a) Primäre Alkohole. — Geht man vom einfachsten Fall, dem Kohlenwasserstoff Propan (C_3H_8) aus:



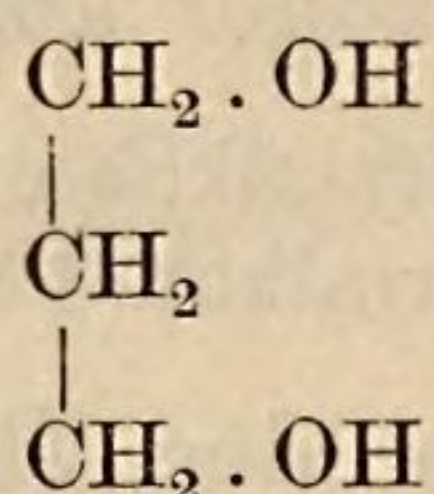
so kann die Substitution eines H durch -OH zunächst an einem endständigen C-Atom vor sich gehen. Dies ergibt den primären (Propyl-)Alkohol:



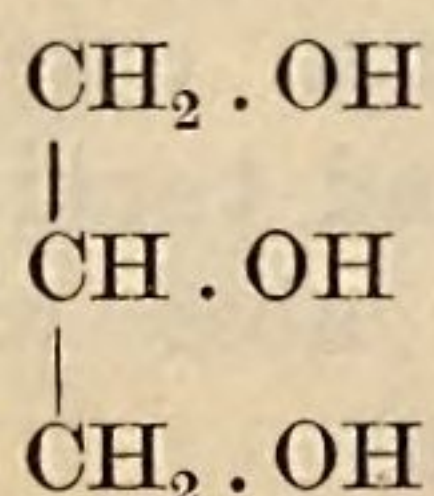
Die primären Alkohole enthalten also stets als ein Endglied die Atomgruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, welche für sie charakteristisch ist. Befindet sich diese Gruppe im Molekül zweimal, so ist der Alkohol zweiwertig (zweisäurig), wie z. B. der Äthylenalkohol (Glykol):



Überhaupt wird die Wertigkeit eines Alkohols durch die Zahl der Hydroxyle im Molekül bestimmt; aus dem Propan (cf. oben) erhält man durch einmalige Substitution den primären Propylalkohol, durch zweimalige den zweiwertigen Propylenalkohol:

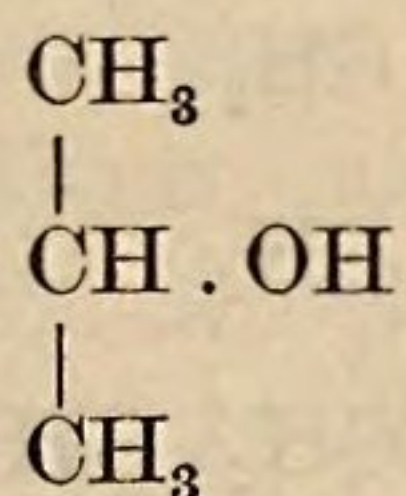


und durch dreimalige den dreiwertigen Propenyl- oder Glycerinalkohol:



Beim Oxydieren geben die primären Alkohole die ihnen entsprechenden Aldehyde und weiter die Säuren (cf. unten), indem die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zuerst in die Gruppe $-\text{C}_\text{H}^\text{O}$ und dann in $-\text{CO} \cdot \text{OH}$ übergeht.

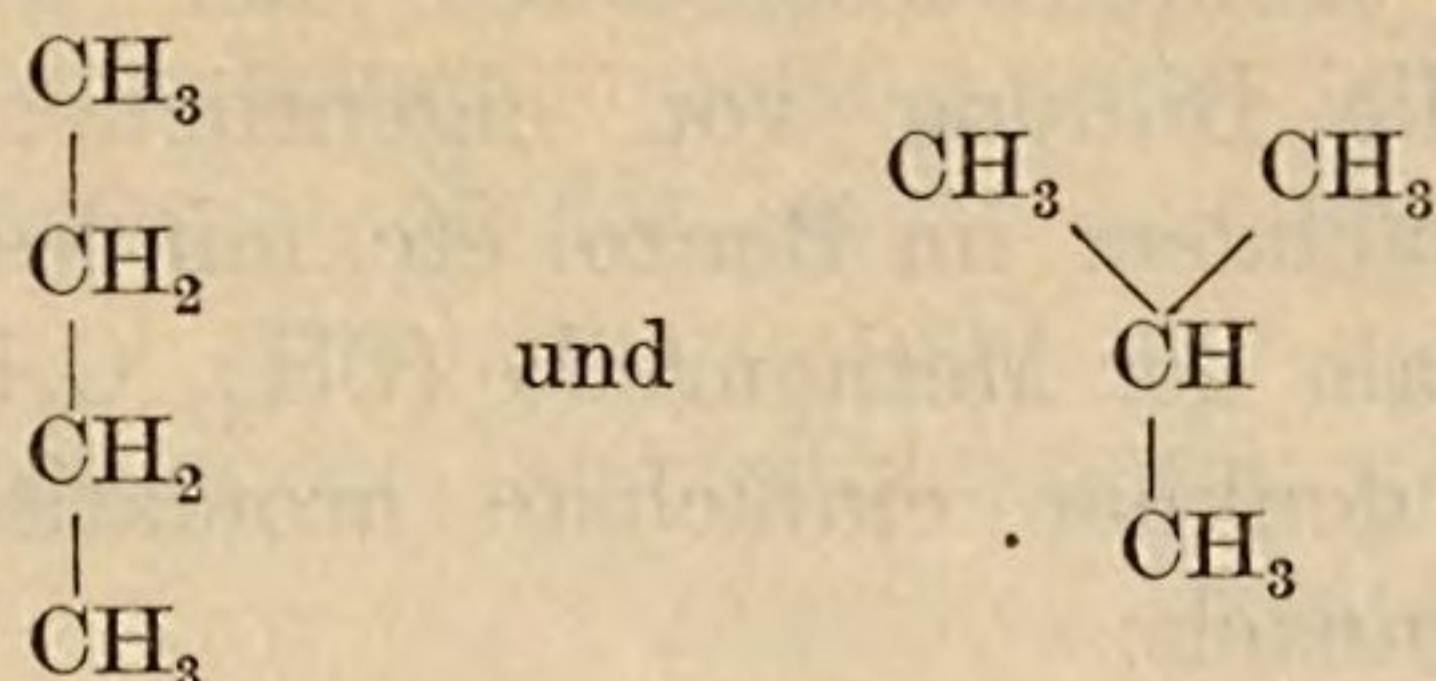
b) Sekundäre Alkohole. — Ersetzt man durch $-\text{OH}$ ein H-Atom, welches einer mittelständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppe angehört, so erhält man einen sekundären Alkohol, z. B. vom Propan den sekundären Propylalkohol, dem primären isomer:



Den sekundären Alkoholen ist demnach die mittelständige $-\text{CH} \cdot \text{OH}$ -Gruppe charakteristisch, und bei der Oxydation liefern sie die entsprechenden Ketone, indem die $-\text{CH} \cdot \text{OH}$ -Gruppe durch Verlust von zwei Atomen H in $-\text{CO}-$ übergeht.

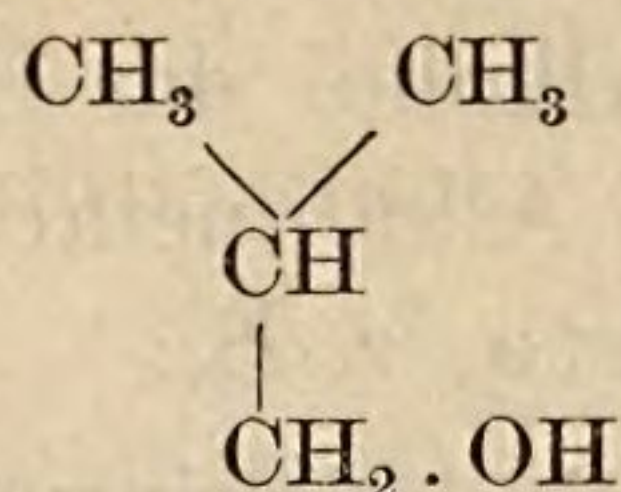
Von Kohlenwasserstoffen, die mehr als drei Atome C enthalten, lassen sich aber noch zwei weitere Arten der Alkohole ableiten, weil hier die Kohlenwasserstoffe selbst

schon Isomerien zulassen. Den denkbar einfachsten Fall bildet der Kohlenwasserstoff Butan (C_4H_{10}), der die möglichen Isomerien:



ergibt. Aus der ersten erhält man den primären und sekundären Butylalkohol in der oben angegebenen Weise. In dem letzteren Moleküle lässt sich zunächst auch ein Endglied $-CH_3$ in die Gruppe $-CH_2.OH$ verwandeln, und dies ergibt

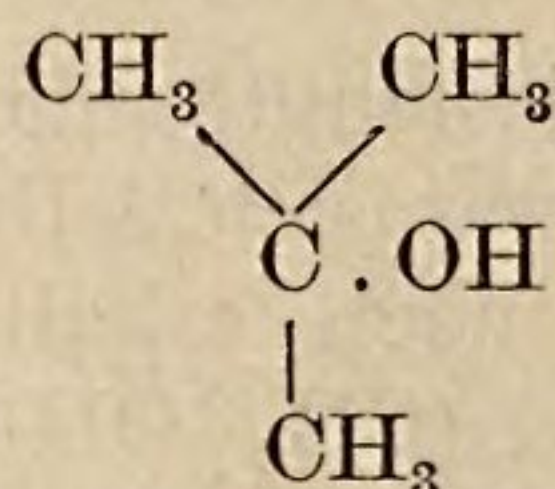
c) den primären Isoalkohol:



Derselbe enthält, wie der gewöhnliche primäre Alkohol, die typische Gruppe $-CH_2.OH$ als Endglied, ist aber doch anders konstituiert. Beim Oxydieren liefert er die entsprechende Iso-Säure.

Endlich kann aber auch das H-Atom der mittelständigen dreiwertigen $\equiv CH$ Gruppe durch ein Hydroxyl ersetzt werden und dadurch ergibt sich

d) der tertiäre Alkohol:

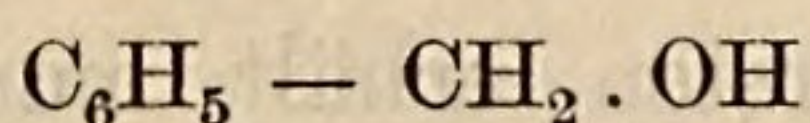


Die tertiären Alkohole enthalten demnach die mittelständige dreiwertige $\equiv C.OH$ Gruppe und wurden früher auch Karbinole¹⁾ genannt. Beim Oxydieren zerfallen sie in einfachere Gruppen.

¹⁾ Die chemische Nomenklatur der Alkohole hat sich gegen früher geändert: während man früher die dreiwertige

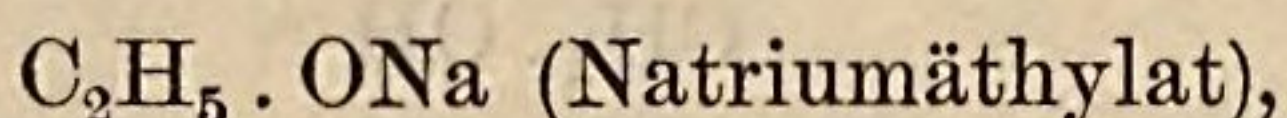
Ein tertiärer Alkohol ist z. B. das arzneilich angewendete Amylenhydrat (tertiärer Amylalkohol: $C_5H_{12}O$).

Aus den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe wird die Bildung von eigentlichen Alkoholen erst möglich, nachdem im Benzol etc. mindestens ein Atom H durch Radikale der Methanreihe (CH_3 , C_2H_5 etc.) ersetzt worden. Der denkbar einfachste aromatische (primäre) Alkohol ist demnach:



Er wird als Phenylkarbinol oder Benzylalkohol bezeichnet und liefert (wie die primären Alkohole) bei der Oxydation erst den entsprechenden Aldehyd (Benzaldehyd oder Bittermandelöl) und dann die entsprechende Säure (Benzoësäure: $C_6H_5 - CO.OH$).

Ersetzt man im Alkohol das H-Atom des Hydroxyls durch ein einwertiges Alkalimetall, so erhält man die sogenannten Alkoholate, z. B.:



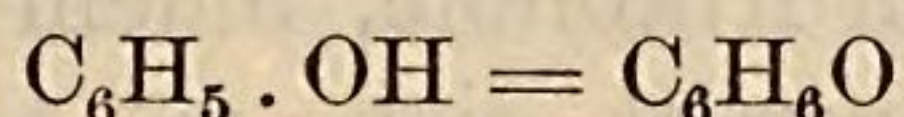
die sich den fixen Alkalien ähnlich verhalten. — Über die Entstehung der alkoholischen Getränke cf. bei den Kohlehydraten sub 19.

4. Phenole. Durch substituierende Einführung von Hydroxylen an Stelle der H-Atome des Benzols erhält man die sogenannten Phenole, welche einerseits mit den tertiären Alkoholen zu vergleichen sind, andererseits aber

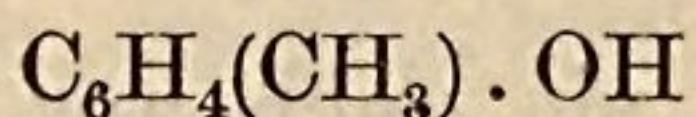
Gruppe $\equiv C.OH$ Karbinol nannte und daher nur die tertiären Alkohole so bezeichnete (was sich selbst in jüngst erschienenen Lehrbüchern der Chemie noch erhalten hat), bezeichnet man jetzt den Methylalkohol ($CH_3.OH$) als Karbinol und sieht sämtliche Alkohole als Karbinolderivate an (z. B. Äthylalkohol = Methylkarbinol, primärer oder normaler Propylalkohol = Äthylkarbinol, sekundärer Propylalkohol = Dimethylkarbinol, tertiärer Butylalkohol = Trimethylkarbinol, tertiärer Amylalkohol oder Amylenhydrat = Dimethyläthylkarbinol etc.). — Bei komplizierteren Verbindungen, namentlich aus der Fettreihe, wendet man zur Bezeichnung der verschiedenen Isomeriefälle vielfach die kleinen griechischen Buchstaben (α , β , γ etc.) an.

in ihrem Charakter sich bereits den Säuren nähern. Viele von ihnen und ihren weiteren Derivaten, die namentlich aus dem Steinkohlentheer und Holztheer (Kreosot) gewonnen werden, wirken antiseptisch und sind daher arzneilich wichtig (z. B. Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Kresol u. a.).

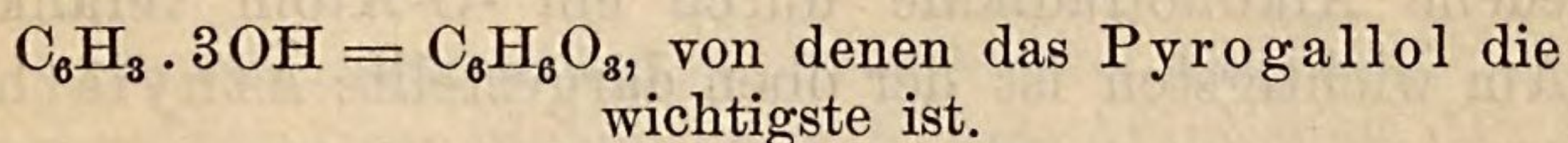
Die einfachste dieser Verbindungen ist das Phenol (Monoxybenzol), auch Karbolsäure genannt:



Wird ein zweites H-Atom des Ringes etwa durch die Methyl-(-CH₃)Gruppe ersetzt, so erhält man das Methylphenol oder Kresol¹⁾:

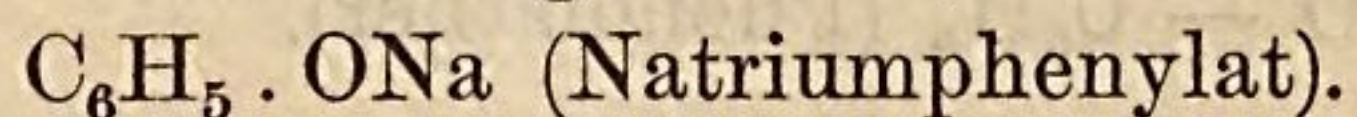


Hier sind aus dem oben dargelegten Grunde die drei Isomeren, in der Ortho-, Meta- und Parastellung (bezeichnet als o-, m- und p-) möglich. Ersetzt man im Benzolring zwei H-Atome durch Hydroxyle, so erhält man die zweiwertigen Dioxybenzole: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, von denen ebenfalls die drei Isomeren in o-, m- und p-Stellung (bezeichnet als Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon) existieren. Ersetzt man im Benzolring drei H-Atome durch Hydroxyle, so erhält man die dreiwertigen Trioxybenzole:



Die Hydroxyle hängen in den Phenolen stets unmittelbar an den Kohlenstoffatomen, die den Ring bilden (Unterschied vom Benzylalkohol etc.).

Mit den Alkalimetallen etc. bilden die Phenole (darin den Säuren ähnlich) durch Ersatz des H-Atoms im Hydroxyl salzartige Verbindungen, welche den Alkoholaten entsprechen, aber beständiger sind; z. B.:

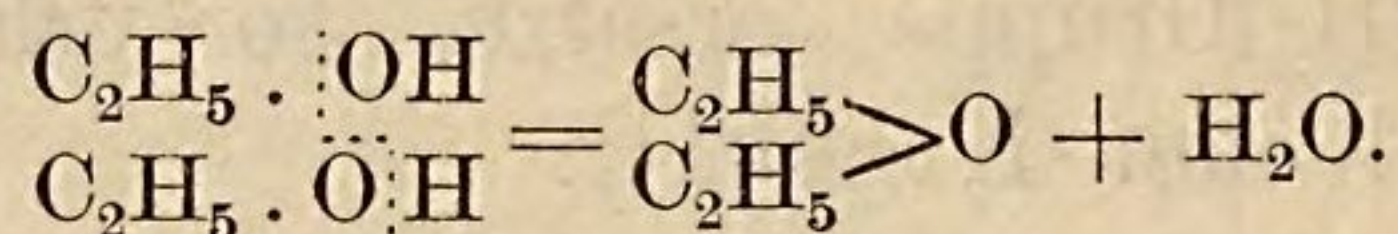


¹⁾ Kresole finden sich in den medizinisch angewendeten Gemischen, die man als Kreolin, Lysol etc. bezeichnet; Kreosot dagegen besteht aus Äthern von Phenolen.

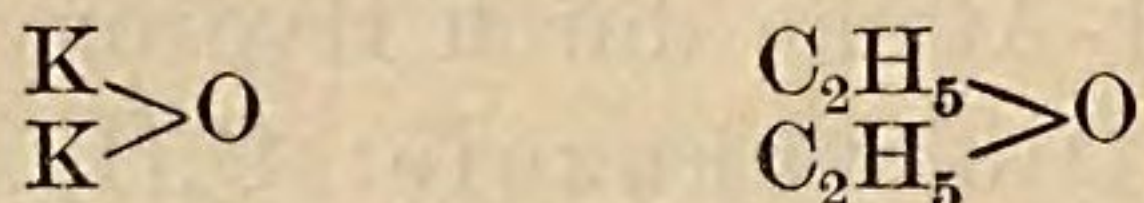
Um in die entsprechende aromatische (Oxy-)Säure übergeführt zu werden, müssen sie noch kohlenstoffreicher werden, eventuell durch Einwirkung von Kohlensäure (Entstehung der Salicylsäure aus Phenol).

Phenole bilden Äther, Ester, Amidoderivate, Nitroderivate etc. (cf. die bezüglichen Gruppen).

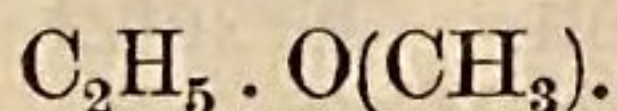
5. **Äther.** Eine Gruppe von Oxykohlenwasserstoffen, welche man Äther nennt, kann man betrachten als Anhydride der einwertigen Alkohole, indem zwei Alkohol-Moleküle unter Wasseraustritt sich zu einem Äthermolekül vereinigen; z. B.:



Daher kann man sie auch aus den Alkoholen durch wasserentziehende Agentien (z. B. konz. Schwefelsäure) gewinnen. Sie lassen sich aber auch betrachten als Oxyde der Alkoholradikale, entsprechend etwa dem Kaliumoxyd:



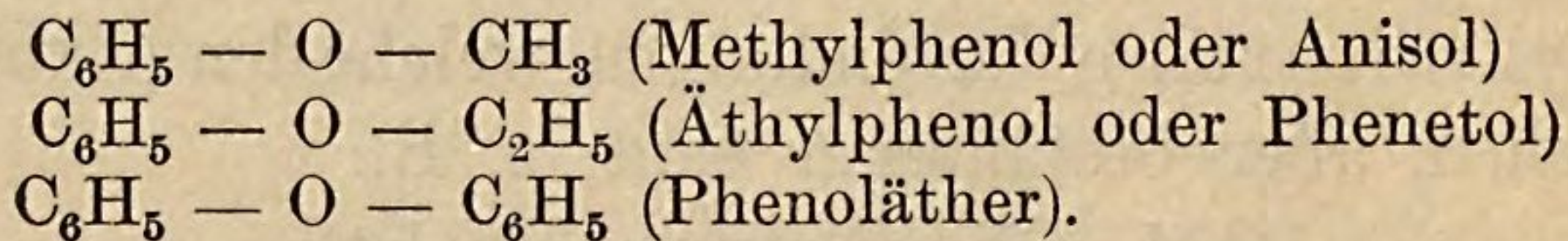
oder endlich als Alkohole, in denen das H-Atom des Hydroxyls durch ein Alkoholradikal ersetzt ist; z. B.:



In den Äthern sind daher zwei gleiche oder verschiedene Alkoholradikale durch ein -O-Atom verankert. — Am wichtigsten ist der oben dargestellte Äthyläther:

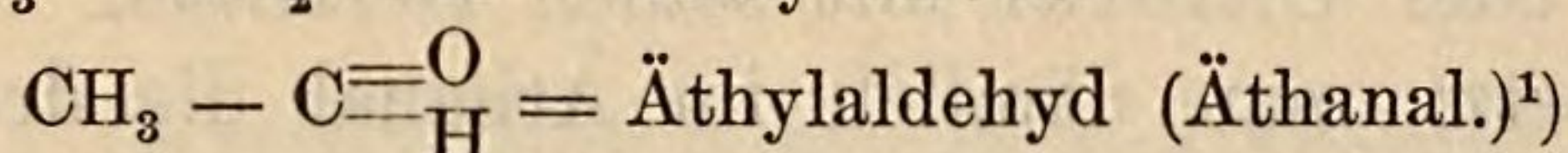
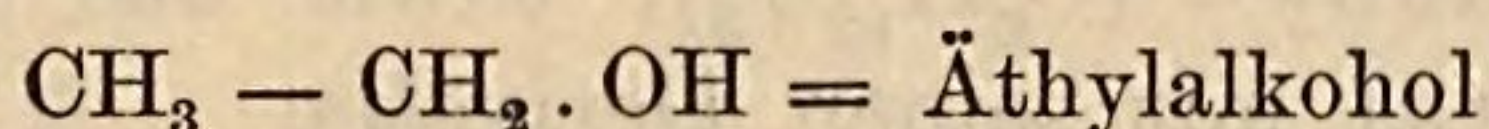


(fälschlich auch Schwefeläther wegen seiner Darstellung aus Alkohol und Schwefelsäure genannt). Er findet technisch und medizinisch vielfache Verwendung. Auch die Phenole bilden Äther, z. B.:



Wichtiger noch als die einfachen sind die sogenannten zusammengesetzten Äther oder Ester, die wir indes erst nach den Säuren betrachten können.

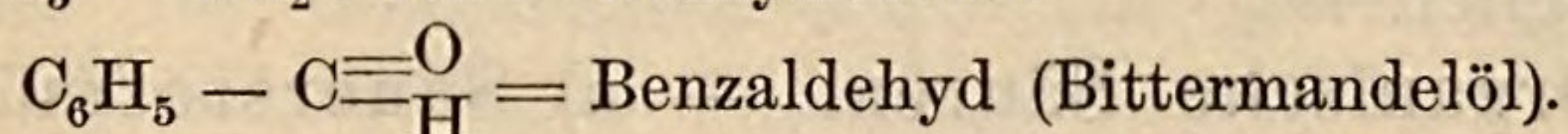
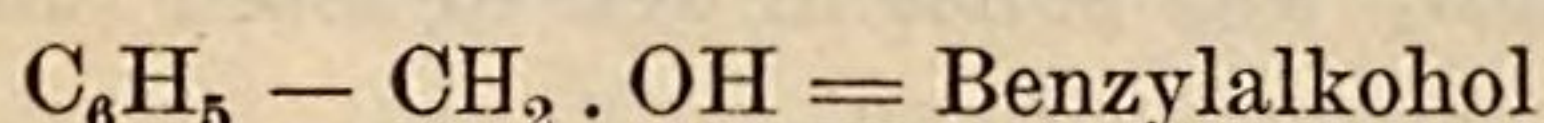
6. **Aldehyde** (von Alkohol dehydrogenisatus). — Durch Oxydation der primären Alkohole verwandeln sich diese zunächst unter Verlust von zwei Atomen H durch Übergang der typischen Gruppe $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ in die Gruppe $-\text{C}\equiv\text{O}_\text{H}$ in die entsprechenden Aldehyde; z. B.:



Die für sämtliche Aldehyde charakteristische Gruppe $-\text{C}\equiv\text{O}_\text{H}$ enthält somit O und H nicht etwa als Hydroxyl. Wegen ihrer grossen Neigung, sich noch weiter zu oxydieren und in die entsprechenden Säuren überzugehen, werden die Aldehyde zu starken Reduktionsmitteln (sie scheiden aus Silbersalzen metallisches Silber ab, reduzieren Kupferoxyd zu Kupferoxydul etc.).

Ein Aldehyd eines 6-wertigen Alkohols ist z. B. auch der Traubenzucker (cf. unten bei den Kohlehydraten), daher er ebenfalls diese reduzierenden Eigenschaften besitzt.

Von den primären Alkoholen der aromatischen Reihe leiten sich die Aldehyde in genau derselben Weise ab; z. B.:

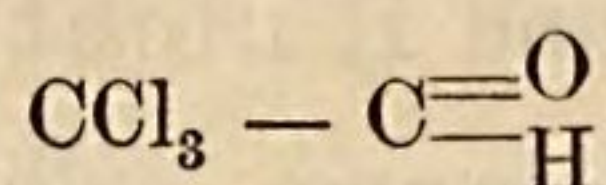


Die Aldehyde und ihre Derivate sind im allgemeinen geneigt, mit anderen Molekülen, z. B. dem Ammoniak, den Alkoholen, Ketonen, Amiden etc., Verbindungen komplizierterer Art zu bilden; auch besitzen sie eine grosse Neigung, sich zu polymerisieren und zu kondensieren. Mit Hydroxylamin ($\text{NH}_2\cdot\text{OH}$) bilden sie unter Wasserabspaltung die sogenannten Aldoxime, mit Hydrazinen, besonders dem Phenylhydrazin ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$) die sogenannten Hydrazone (cf. auch über „Osazone“ bei den Kohlehydraten).

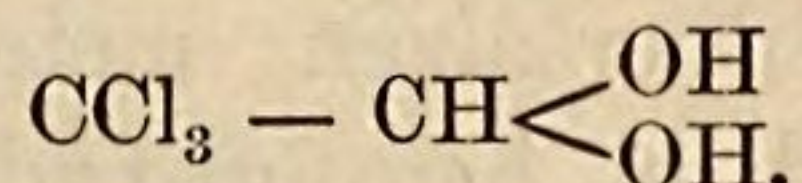
¹⁾ In der offiziellen Nomenklatur erhalten die Aldehyde die Endsilbe „al“.

Medizinisch wichtig ist wegen seiner desinfizierenden Wirkung der gasförmige, in Wasser lösliche Formaldehyd (Methanal: $\text{H} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), ferner der schlafmachenden Wirkung wegen der aus dem Äthanal durch Polymerisierung entstandene Paraldehyd ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$), sowie das Trichloräthanal oder Chloral mit seinen Derivaten.

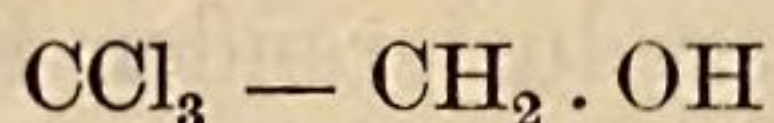
Ersetzt man nämlich im Äthanal die drei H-Atome der $-\text{CH}_3$ Gruppe durch ebensoviel Chloratome, so erhält man das Chloral:



das sich mit Wasser zu dem krystallisierbaren, leicht löslichen Chloralhydrat verbindet:

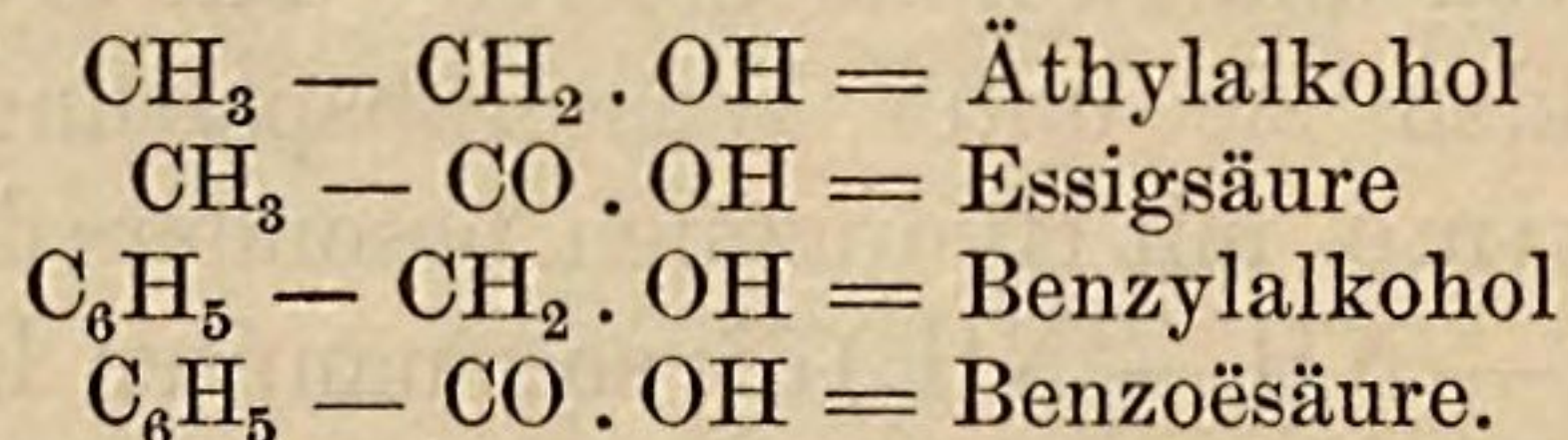


Letzteres kann auch als Oxydationsprodukt des dreifach gechlorten Alkohols:



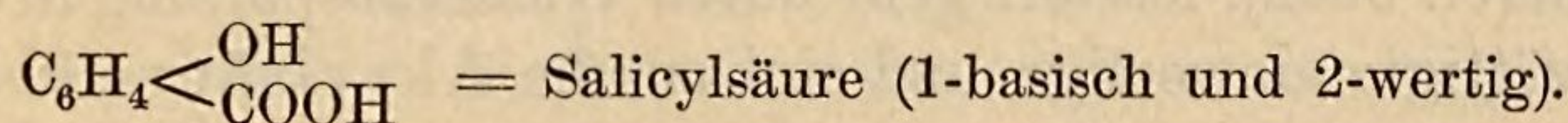
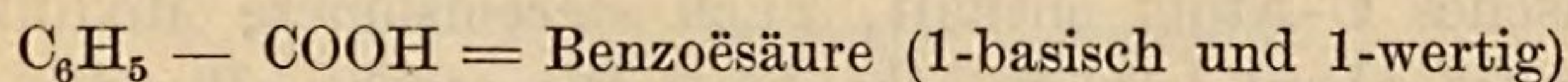
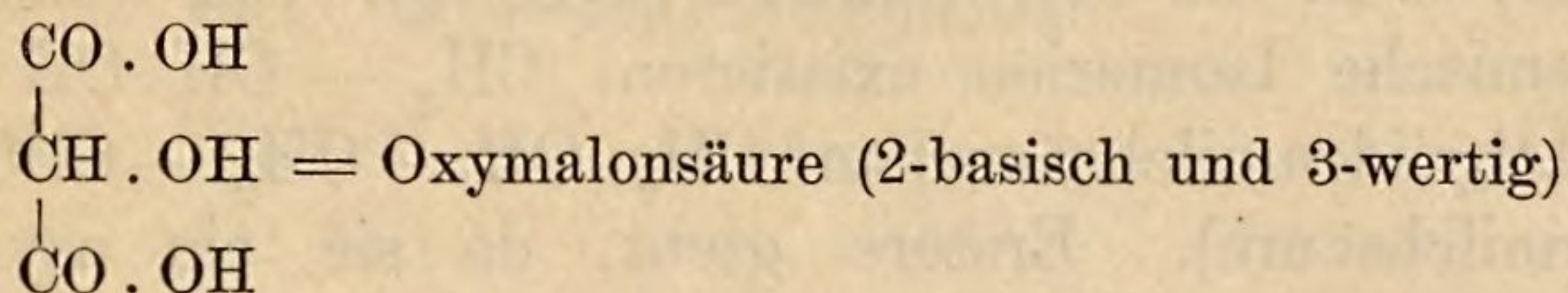
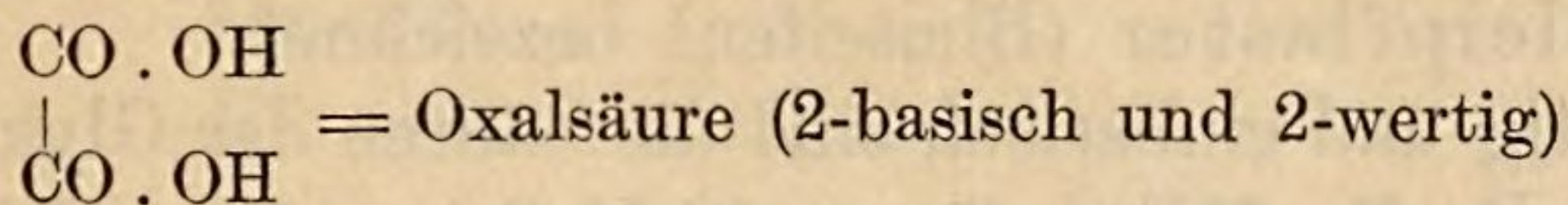
angesehen werden; es ist arzneilich wichtig und chemisch interessant, weil es an einem C-Atom zwei Hydroxylgruppen gebunden enthält, was sonst in den meisten Fällen nicht möglich ist.

7. Organische Säuren. — a) Sauerstoffsäuren. Die organischen Sauerstoffsäuren, welche vielfach in Pflanzen- und Tierkörpern vorkommen, bilden sich vorzugsweise durch Oxydation aus den entsprechenden primären Alkoholen, indem die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ der letzteren in $-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (Karboxyl) übergeht; z. B.:

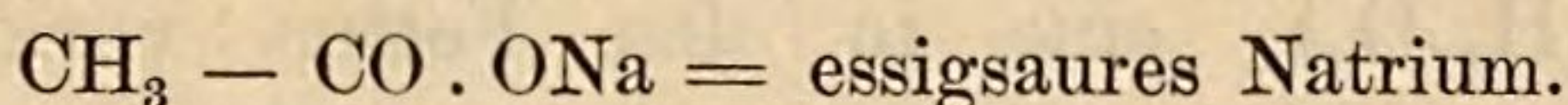


Die Atomgruppe $-\text{CO} \cdot \text{OH}$ ist demnach für alle organischen Säuren (ausser den Wasserstoffsäuren und ihren Derivaten) charakteristisch, und eine organische Sauerstoffsäure muss daher mindestens zwei Atome O im Molekül

enthalten. Die Zahl der Karboxyle im Molekül bestimmt die Basicität der Säuren, die Zahl der Hydroxyle (-OH) überhaupt ihre Wertigkeit; z. B.:

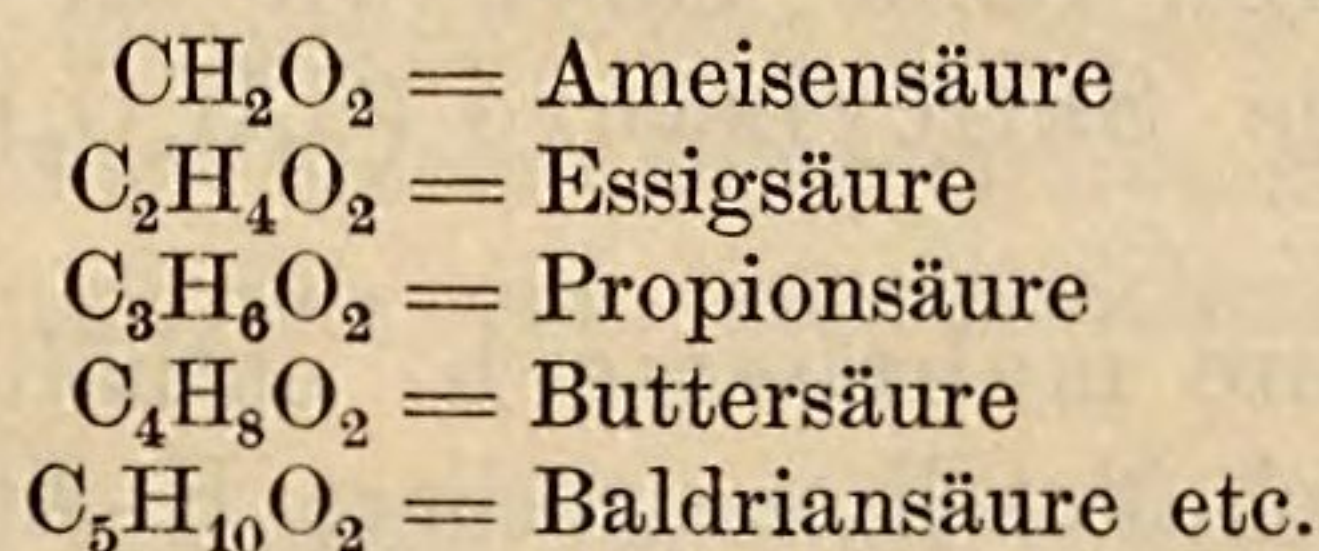


Bei der Bildung der Salze aus den Säuren wird das im Karboxyl enthaltene H-Atom durch das Metall ersetzt; z. B.:



Beim Verbrennen liefern die Alkalisalze der organischen Säuren meist kohlenstoffsaures Alkali, welches alkalisch reagiert.

1-basisch und 1-wertig sind zunächst die sämtlichen Glieder der Ameisensäurereihe (den 1-wertigen primären Alkoholen der Methanreihe entsprechend) von der allgemeinen Formel: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (homologe Reihe):

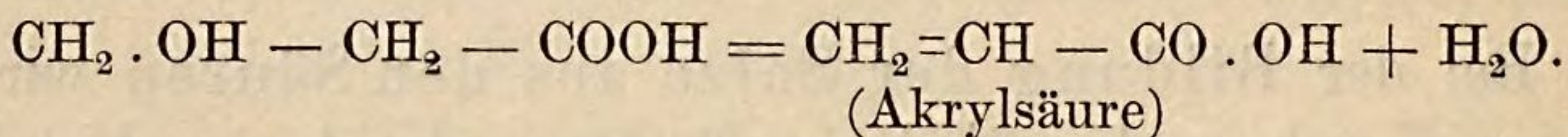


bis hinauf zu den kohlenstoffreichen eigentlichen Fettsäuren (z. B. Stearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ etc.). Letztere sind (da die Siedepunkte mit dem C-Gehalt steigen) nicht flüchtig), während die niederen Glieder der Reihe als flüchtige Fettsäuren bezeichnet werden. Je kohlenstoffreicher die Moleküle, um so grösser auch die Zahl der möglichen Isomeren.

Die Alkalisalze der eigentlichen Fettsäuren werden

Seifen genannt: sie lösen sich in Wasser, während die Salze dieser Fettsäuren mit den Erdalkalien und schweren Metallen unlöslich sind. Die fettsauren Salze des Bleis werden als Bleipflaster (Bleiseifen) bezeichnet.

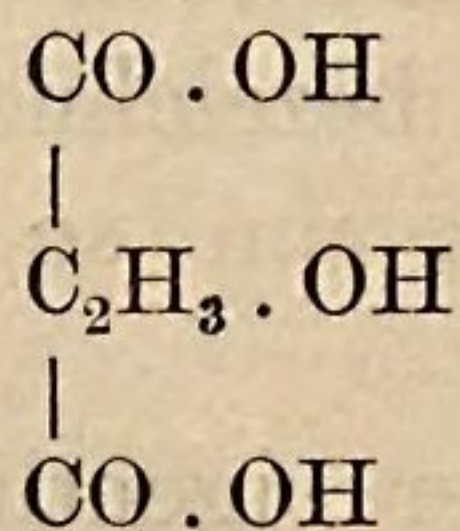
Zweiwertig und einbasisch sind die Säuren der Glykolsäurereihe, z. B. die Milchsäure ($C_3H_6O_3$), von welcher zwei chemische Isomerien existieren: $CH_3 - CH.OH - COOH$ (Äthylidenmilchsäure) und $CH_2.OH - CH_2 - COOH$ (Äthylenmilchsäure). Erstere giebt, da sie ein asymmetrisches C-Atom enthält, auch stereoisomere Modifikationen (cf. oben), letztere geht durch Wasserabspaltung in die ungesättigte einwertige und einbasische Akrylsäure über:

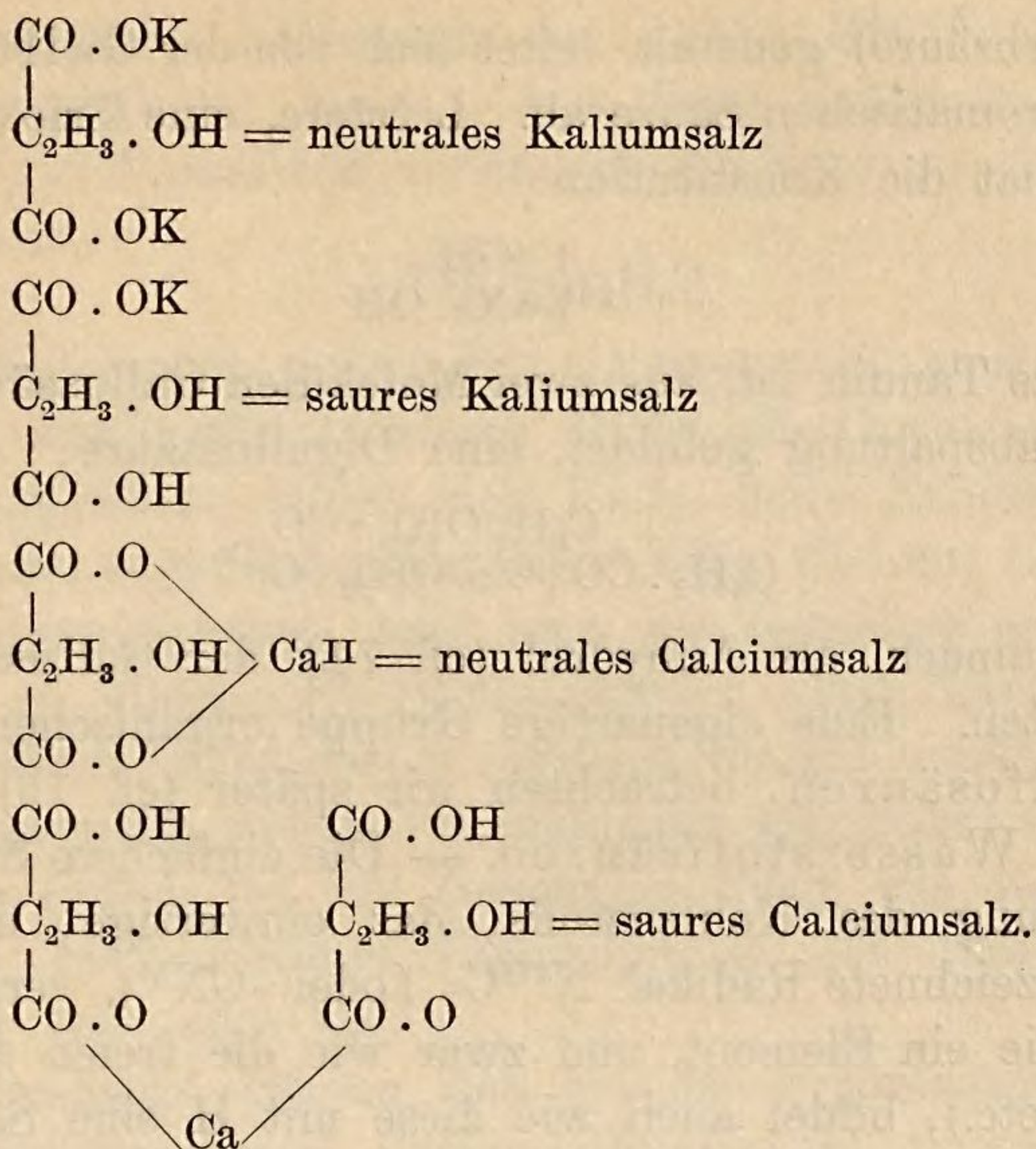


Zu der Reihe der Akrylsäure gehört auch die Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$), eine in den Fetten vorkommende Fettsäure.

Zweiwertig und zweibasisch sind von wichtigeren Säuren der aliphatischen Reihe die Oxalsäure ($C_2H_2O_4$) und die Bernsteinsäure ($C_4H_6O_4$); dreiwertig und zweibasisch die Äpfelsäure ($C_4H_6O_5$); vierwertig und zweibasisch die Weinsäure ($C_4H_6O_6$); vierwertig und dreibasisch die Citronensäure ($C_6H_8O_7$). — Von den Säuren der aromatischen Reihe haben wir die Benzoësäure ($C_6H_6O_2$) und die Salicylsäure ($C_6H_6O_3$) oben bereits angeführt.

Ist eine Säure mehrbasisch, enthält sie also mindestens zwei durch Metall vertretbare H-Atome (in ebensoviel $-CO.OH$ Gruppen), so kann sie auch (genau wie die mehrbasischen anorganischen Säuren) mehrere Reihen von Salzen bilden; z. B. aus der Äpfelsäure (2-basisch und 3-wertig):

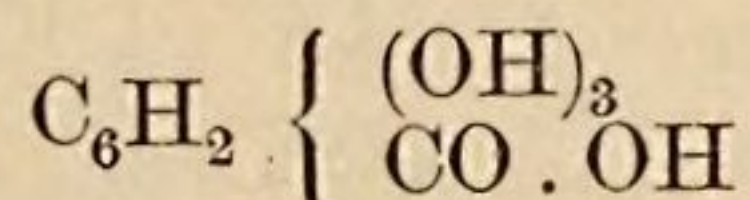




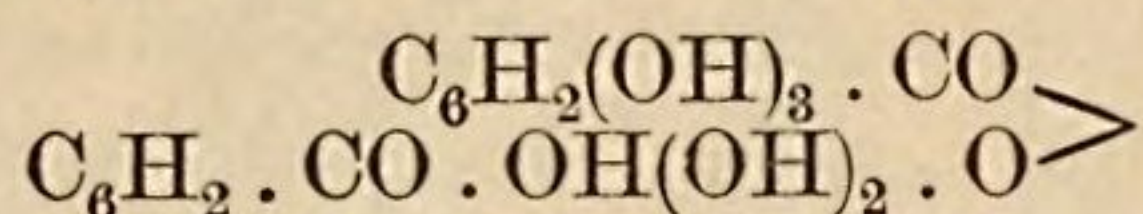
Es giebt übrigens zahlreiche sehr kompliziert zusammengesetzte Säuren, von denen die chemische Struktur, ja selbst die empirische Formel vielfach noch unerforscht sind. Es gilt dies namentlich von eigentümlichen, im Pflanzenreich vorkommenden Säuren, z. B. in den Harzen (Harzsäuren), in den sogenannten scharfen Stoffen, den pflanzlichen Abführmitteln und in vielen anderen giftigen Pflanzen, in denen solche komplizierte organische Säuren (oder Säureanhydride) die hauptsächlich wirksamen Bestandteile bilden.

Ungemein verbreitet im Pflanzenreiche sind die sogenannten Gerbsäuren, die sich von den aromatischen Säuren ableiten, zum Teil aber noch ungenügend gekannt sind. Es giebt deren eine grosse Anzahl, doch stehen sich alle in chemischer Hinsicht sehr nahe; im Pflanzenreich sind sie meist in komplizierteren Verbindungen, namentlich verbunden mit Zuckerarten (Glukosen) als sogenannte Glukoside (cf. dort) enthalten. Die wichtigste unter ihnen, Gerbsäure schlechtweg, auch Tannin (Gall-

äpfelgerbsäure) genannt, leitet sich von der Gallussäure, einer aromatischen Säure ab. Letztere, eine Trioxybenzoë-säure, hat die Konstitution:



Das Tannin ist, aus zwei Molekülen Gallussäure unter Wasserabspaltung gebildet, eine Digallussäure:



und demnach als Anhydrid (cf. 7c.) der Gallussäure zu betrachten. Eine eigenartige Gruppe organischer Säuren, die Sulfosäuren, betrachten wir später (cf. 16).

b) Wasserstoffsäuren. — Die einfachste Stickstoff-Verbindung des Kohlenstoffs, das einwertige, als Cyan (Cy) bezeichnete Radikal $\text{N}^{\text{III}}\text{C}^-$ (oder $-\text{CN}^{\text{V}}$), verhält sich ganz wie ein Element, und zwar wie die freien Halogene (Chlor etc.), bildet auch wie diese mit H eine Säure, die Cyanwasserstoff- oder Blausäure (NCH), welche sich in chemischer Hinsicht wie die Salzsäure verhält, Salze bildet etc. Das Metall tritt dabei substituierend für H ein; z. B.:

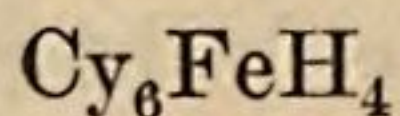
$\text{NCK} = \text{Cyankalium (Kaliumcyanid)}$

$\begin{matrix} \text{NC} \\ \text{NC} \end{matrix} > \text{Hg} = \text{Quecksilbercyanid.}$

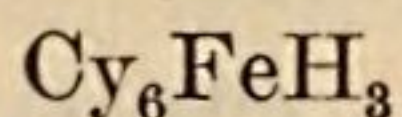
Die Salze heissen „Cyanide“ (latein. cyanatum) und sind, wie die Säure selbst, hochgiftig; mit verdünnten Säuren entwickeln sie Blausäure. Von NCH leitet sich ab die Säure $\text{NC} \cdot \text{OH}$ (Cyansäure) und die Säure $\text{NC} \cdot \text{SH}$ (Schwefelcyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure), die ebenfalls Salze bilden; z. B.:

$\text{NC} \cdot \text{S}(\text{NH}_4) = \text{Rhodanammonium.}$

Durch Polymerisierung der Cyansäure erhält man die Cyanursäure: $3(\text{CN} \cdot \text{OH})$. Sodann bildet das Cyan eigentümliche metallorganische Radikale, aus denen ebenfalls Wasserstoffsäuren entstehen, so die Ferrocyanwasserstoffsäure:



deren neutrales Kaliumsalz das gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) bildet. Aus dieser erhält man durch Oxydation (Wasserstoffentziehung!) die Ferricyanwasserstoffsäure:



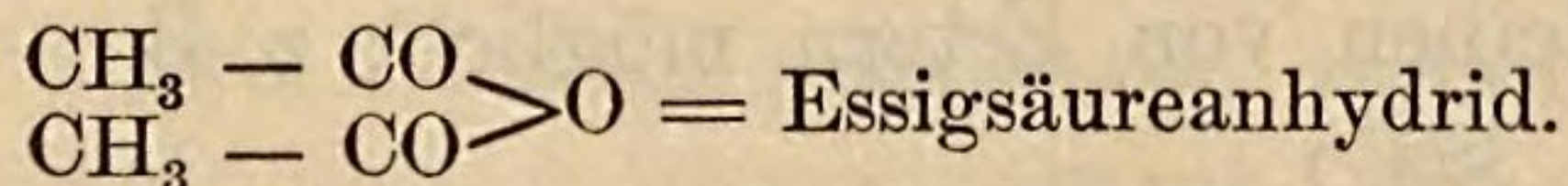
deren Kaliumsalz rotes Blutlaugensalz genannt wird (Ferricyankalium). Letzteres wirkt als Oxydationsmittel.

Cyankalium bildet sich leicht beim Erhitzen stickstoffreicher organischer Materien (Blut, Fleisch, Leder etc.) mit Kaliumkarbonat; setzt man dem Gemenge noch Eisen hinzu, so bildet sich Blutlaugensalz, doch kann bei zu wenig Eisen leicht das hochgiftige Cyanid entstehen.

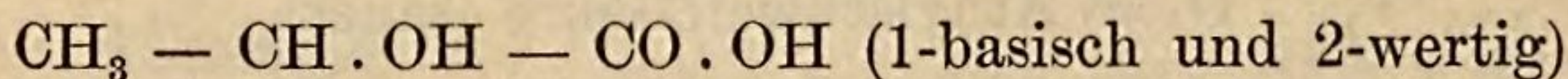
Zahlreiche andere Verbindungen leiten sich vom Cyan ab oder liefern bei der Zersetzung Cyan, wie die physiologisch hochwichtigen Verbindungen der Harnsäuregruppe (cf. unter 12).

Überhaupt können sich aus den organischen Säuren durch Substituierung, Paarung (Synthesen) etc. wieder sehr verschiedene und komplizierte organische Verbindungen bilden, von sehr verschiedenen Eigenschaften, selbst basische (durch Paarung mit Substanzen basischen Charakters, was nicht mit Salzbildung zu identifizieren ist; cf. auch Ester, Säureamide, Amidosäuren etc.). Viele physiologisch sehr wichtige Körper, z. B. das Lecithin u. a., sind eigentümliche Abkömmlinge organischer Säuren, durch Paarung mit anderen Atomgruppen entstanden.

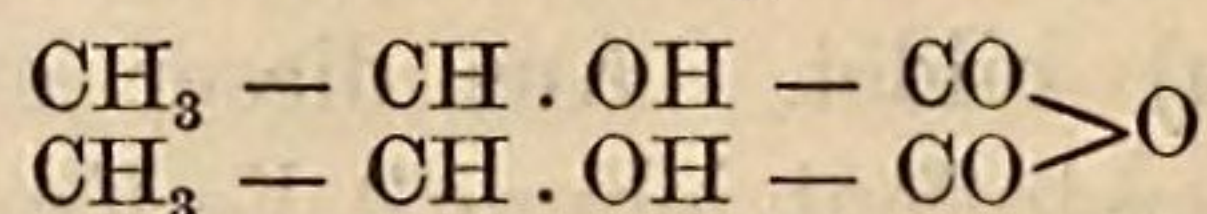
c) Säureanhydride. — Vereinigen sich zwei Moleküle der nämlichen einbasischen Säure unter Wasseraustritt, so erhält man das entsprechende Säureanhydrid, das auch als Oxyd der Säureradikale aufgefasst werden kann; z. B.:



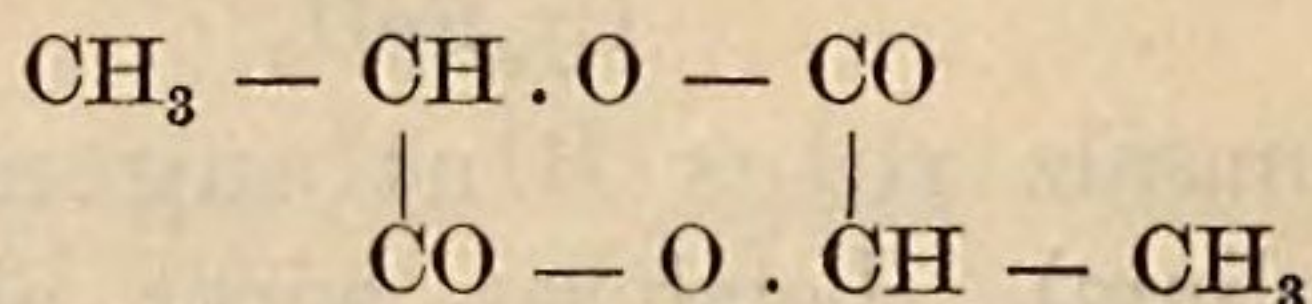
Bei mehrwertigen Säuren sind verschiedene Stufen der Anhydridbildung möglich; z. B. bildet die Äthyliden-Milchsäure:



entweder das gewöhnliche Anhydrid:

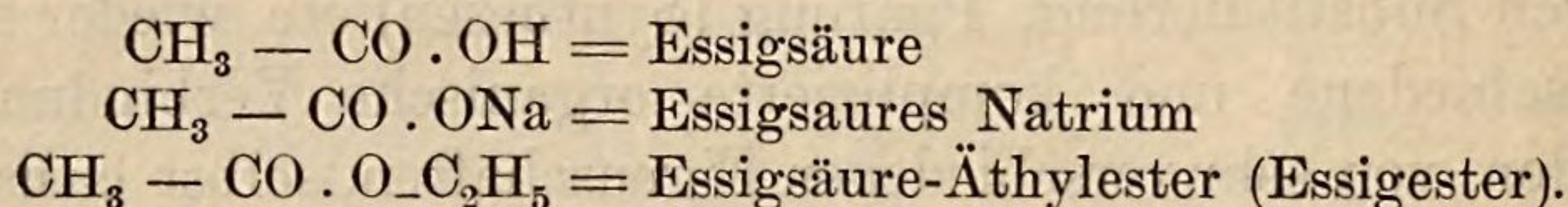


oder das sogenannte Lactid:

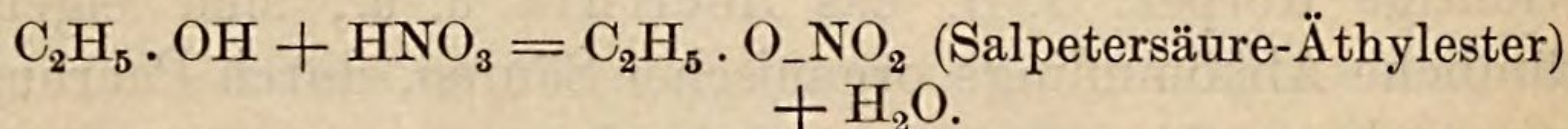


Im ersteren Falle haben zwei Moleküle Milchsäure ein Molekül Wasser, im letzteren zwei Moleküle Wasser abgespalten (höhere Stufe der Anhydridbildung). Zu den Säureanhydriden gehört auch das Tannin (cf. oben).

8. **Ester** oder zusammengesetzte Äther. — Unter Estern versteht man Salze von organischen oder anorganischen Säuren, in denen aber das vertretbare H-Atom nicht wie bei den eigentlichen Salzen durch Metalle, sondern durch Alkoholradikale (Kohlenwasserstoffreste) ersetzt ist; z. B.:

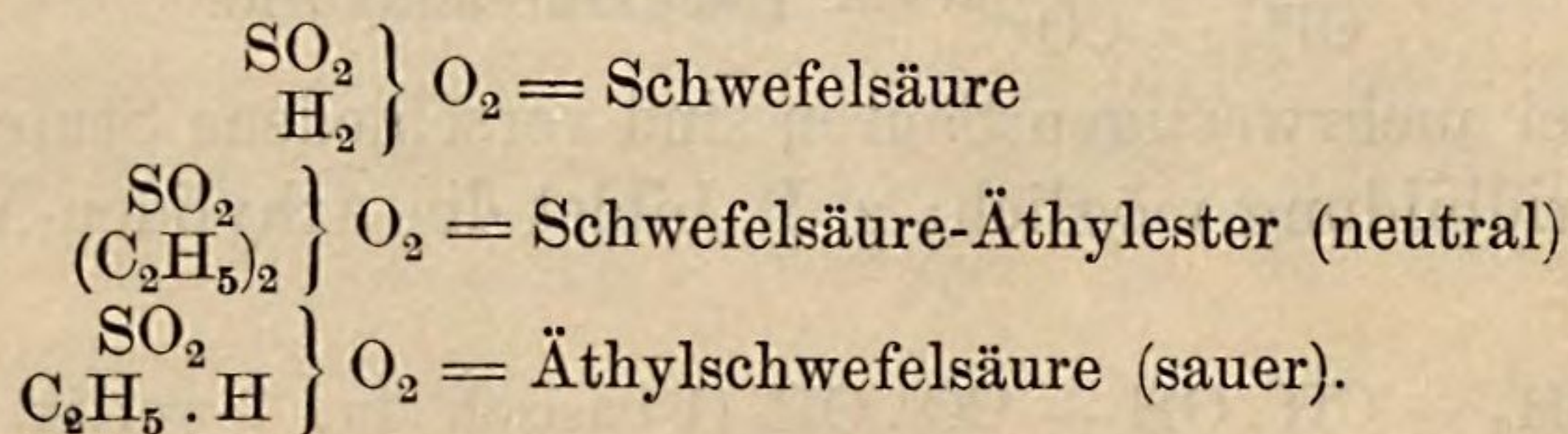


Nach einer anderen Auffassung kann man sagen: zu Estern verbinden sich Säure und Alkohol unter Wasserabspaltung; z. B.:

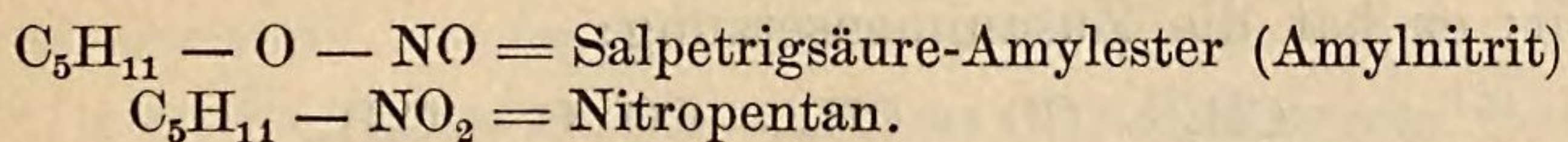


Auch lässt sich der Ester ansehen als ein Alkohol, dessen vertretbares H-Atom durch ein Säureradikal (Säurerest) ersetzt ist.

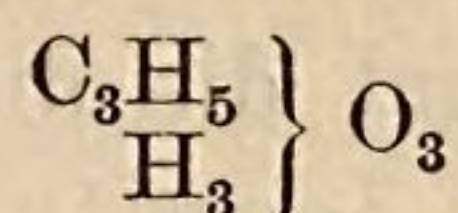
Bei mehrbasischen Säuren sind (entsprechend den neutralen und sauren Salzen der mehrbasischen Säure) mehrere Reihen von Estern möglich; z. B.:



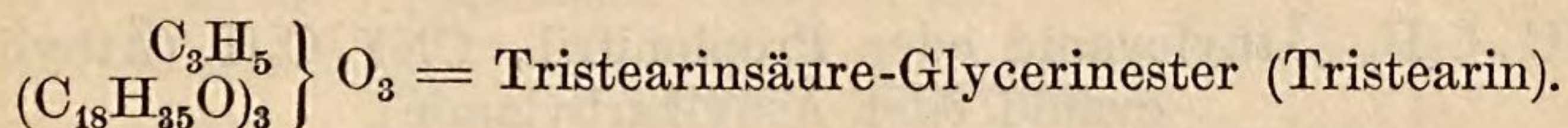
Die Ester der salpetrigen Säure sind den Nitro-Substitutionsprodukten (cf. unten) der entsprechenden Kohlenwasserstoffe isomer; z. B.:



Geht man wiederum von den mehrwertigen Alkoholen aus, so können entweder deren sämtliche vertretbare H-Atome oder nur ein Teil derselben durch Säureradikale ersetzt sein. Überaus wichtige Körper sind die im Tier- und Pflanzenreich weit verbreiteten **Neutralfette**, Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin:

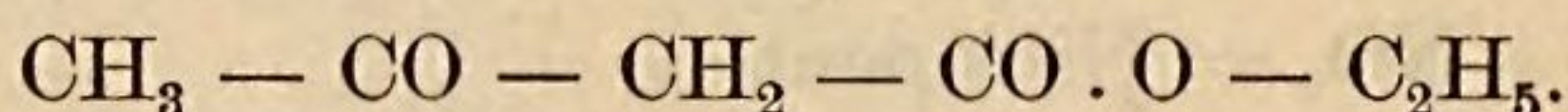


welche dadurch entstanden sind, dass die drei vertretbaren H-Atome des letzteren durch ebensoviel Radikale der höheren (C-reichen) Fettsäuren ersetzt sind; z. B.:

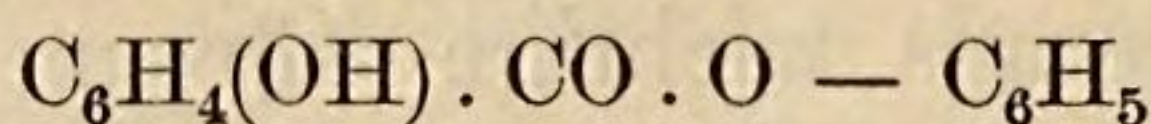


Ausser der Stearinsäure sind namentlich die Palmitinsäure ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) und die Ölsäure ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) für die Bildung der natürlich vorkommenden Neutralfette von Wichtigkeit, d. h. die letzteren bilden ein Gemenge, das hauptsächlich aus den Glycerinestern dieser drei Fettsäuren besteht. Anorganische Basen treiben aus den Neutralfetten beim Erwärmen (Spaltung unter Wasseraufnahme) das Glycerin aus und verbinden sich mit den Fettsäuren zu Salzen (Seifen). Dieser Prozess der Verseifung lässt sich mit allen Estern ausführen. Beim „Ranzigwerden“ der Neutralfette tritt ebenfalls (und zwar fermentative) Spaltung der Fette ein, wobei die C-reichen Fettsäuren teilweise in C-ärmere, flüchtige (riechende) zerfallen; auch Verdauungsfermente wirken fettzerspaltend. Wachsorten sind Ester einwertiger, C-reicher Alkohole mit C-reichen (nicht flüchtigen) Fettsäuren, z. B. der Palmitinsäure; Wollfett (Lanolin) besteht aus Fettsäureestern eines C-reichen Alkohols, des Cholesterins, der sich auch in

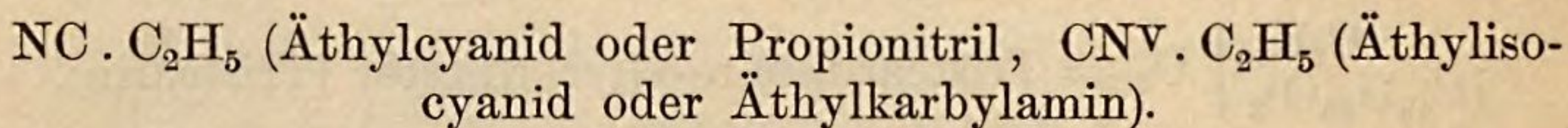
der tierischen Galle findet. Unter den Estern komplizierterer organischer Säuren ist namentlich der Acetessigester (Äthylester der Acetessigsäure) von Wichtigkeit; er hat die Zusammensetzung:



Einen von einer aromatischen Säure, der Salicylsäure, sich ableitenden Ester bildet das arzneilich angewendete Salol (Salicylsäure-Phenyläther):

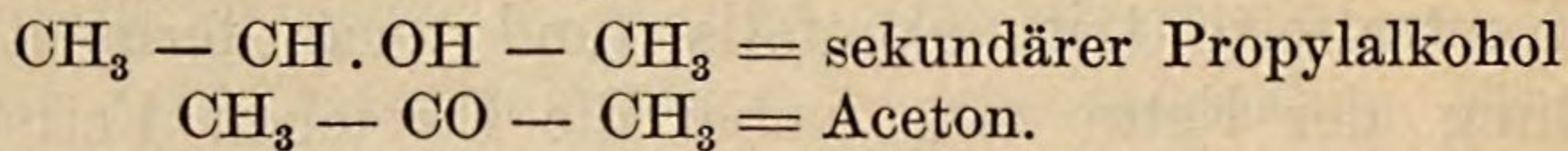


Die aus der Blausäure (NCH) durch Substituierung von Alkoholradikalen für ihr H-Atom sich ableitenden sogenannten Nitrile und die diesen isomeren, furchtbar stinkenden sogenannten Isonitrile oder Karbylamine sind keine wirklichen Ester (nicht verseifbar), aber chemisch von Wichtigkeit. In den letzteren scheint der Stickstoff 5-wertig, in den ersteren 3-wertig zu sein; z. B.:



Über die Giftigkeit beider Gruppen bestehen verschiedene Angaben, doch scheinen die ersteren giftiger zu sein.

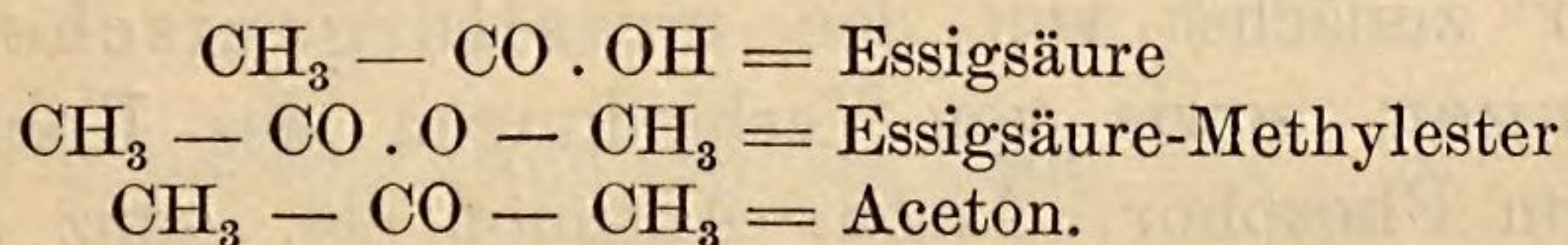
9. Ketone und Chinone. Man versteht unter der Bezeichnung „Ketone“ die Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole, zu denen sie sich verhalten, wie die Aldehyde zu den primären; d. h. sie entstehen durch Verlust von zwei Atomen H, indem die den sekundären Alkoholen typische mittelständige Gruppe $-\text{CH} \cdot \text{OH}-$ in die Gruppe $-\text{CO}-$ übergeht; z. B.:



Das hier als Beispiel gewählte Aceton kann auch durch trockne Destillation des essigsauren Kalks (Calciumacetat) gewonnen werden; es entsteht ferner bei der Zersetzung des Zuckers, daher es auch im menschlichen Blut und Harn (Acetonurie) als Spaltungsprodukt des Zuckers bei der Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) vorkommen

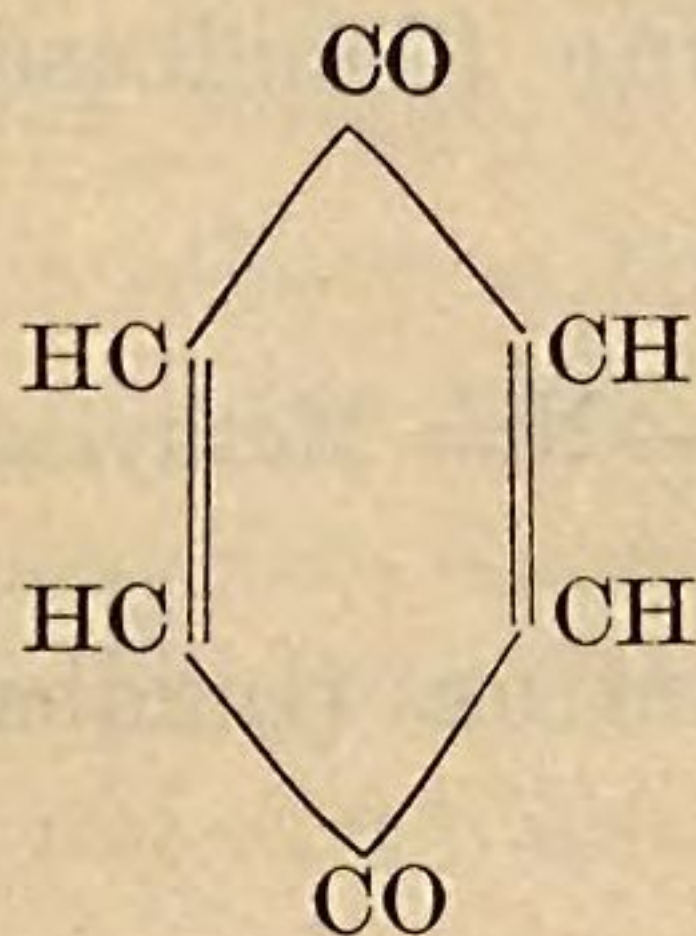
und dann höchst lebensgefährliche Schlafsucht erzeugen kann. Mit Ammoniak bilden die Ketone wohl charakterisierte Basen (z. B. Diacetonamin = $C_6H_{13}NO$ etc.), mit Hydroxylamin vereinigen sie sich zu einer Gattung von Oximen (Ketoxime oder Acetoxime), mit Hydrazinen liefern sie, wie die Aldehyde, Hydrazone. Bei der Oxydation zerfallen sie in C-ärmere Säuren (das Aceton z. B. in Essig- und Ameisensäure), bei der Reduktion liefern sie den bezüglichen sekundären Alkohol, mit verschiedenen anderen Atomgruppen bilden sie kompliziertere Verbindungen.

Die Ketone lassen sich übrigens ihrer Struktur nach auch betrachten als Säuren, deren -OH im Karboxyl durch ein Alkoholradikal (CH_3 etc.) ersetzt ist, d. h. als direkte Verbindungen von Säurerest und Kohlenwasserstoffrest (Radikal), ohne dass die beiden noch, wie in den Estern, durch ein -O- verankert sind; z. B.:



Säuren, die ausser der charakteristischen Karboxyl-(-CO.OH)Gruppe noch eine mittelständige -CO-Gruppe enthalten, werden Ketonsäuren genannt (cf. z. B. oben die Acetessigsäure).

Eine besondere Gruppe von Ketonen, die sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen ableitet, bilden die sogenannten Chinone. Die als Chinon ($C_6H_4O_2$) bezeichnete Verbindung entsteht durch Oxydation des in Para-Stellung befindlichen Dioxybenzols (Hydrochinons $C_6H_6O_2$) und hat wahrscheinlich die folgende Struktur:

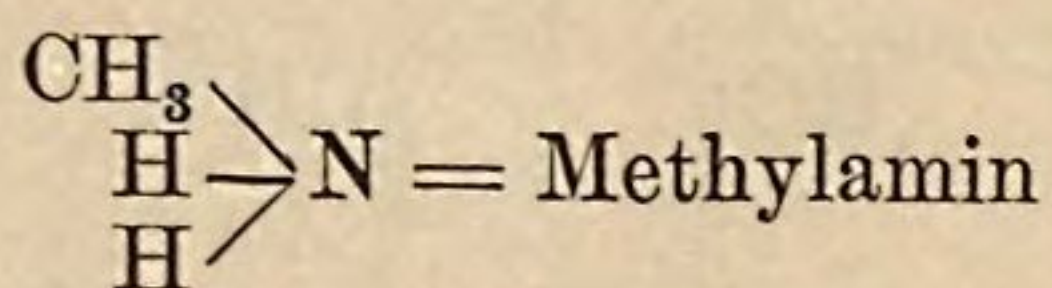


Da die -CO-Gruppe zweiwertig ist, so hat eine teilweise Umwandlung der doppelten Bindungen im Ring stattfinden müssen. Die Chinone vereinigen sich, wie die Ketone, mit Hydroxylamin zu Oximen (cf. unten); überhaupt zeigen sie eine grosse Verbindungsfähigkeit, namentlich mit N-haltigen Atomgruppen, aber auch mit Phenolderivaten etc., und bilden dadurch auch gewisse aromatische Farbstoffe.

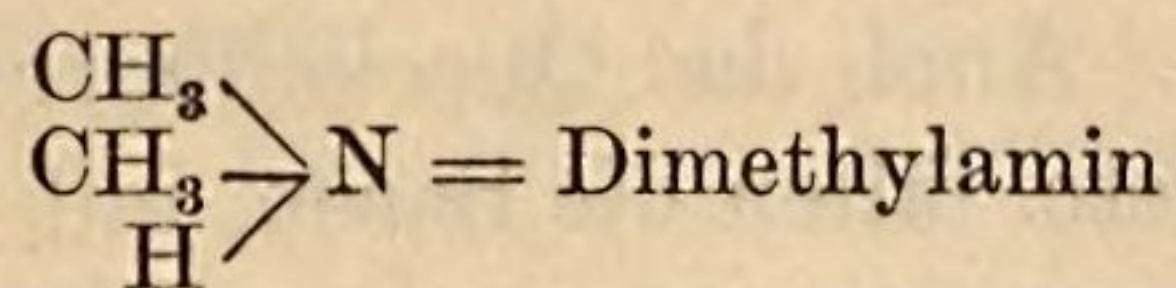
10. **Aminbasen** oder **Amine**. — Einen basischen Charakter können organische Verbindungen nur dann besitzen, wenn sie im Molekül mindestens ein Atom Stickstoff enthalten (also entweder aus C, H, N oder aus C, H, O, N etc. bestehen), woraus selbstverständlich nicht umgekehrt gefolgert werden darf, dass alle N-haltigen organischen Verbindungen Basen seien, was durchaus nicht der Fall ist (cf. z. B. die Blausäure: NCH). Dagegen ist der obige Satz in dieser Allgemeinheit nur insofern richtig, als wir zunächst von den metallorganischen Verbindungen, sowie von Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Phosphor, Arsen, Antimon etc. ganz absehen. Diese können, obschon sie keinen N enthalten, doch basischen Charakter besitzen; aber die im Pflanzen- und Tierreich vorkommenden organischen Basen (Alkaloide) sind sämtlich N-haltig, und eine Verbindung, die nur aus C, H oder aus C, H, O besteht, kann niemals eine Base sein.

In den sogenannten Amin- (oder Ammoniak-)basen ist das N-Atom 3-wertig: sie lassen sich betrachten als NH_3 (Ammoniak), in dem die H-Atome ganz oder teilweise durch Radikale ersetzt sind. Daher unterscheidet man:

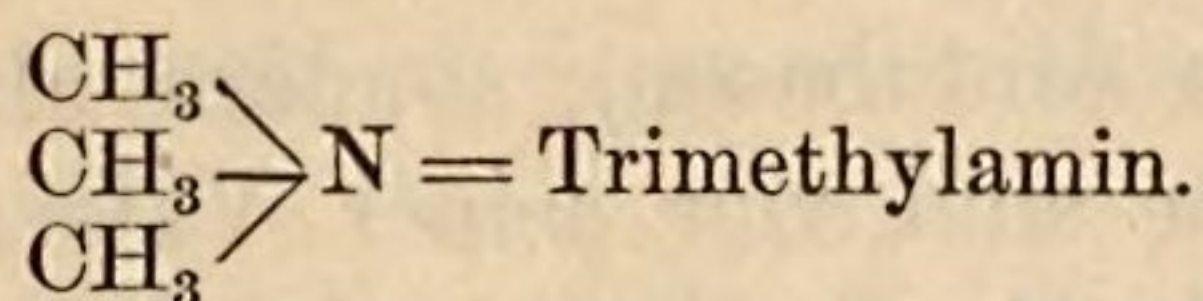
a) primäre Amine (Amidbasen: nur ein Atom H ersetzt); z. B:



b) sekundäre Amine (Imidbasen: zwei Atome H ersetzt); z. B.:

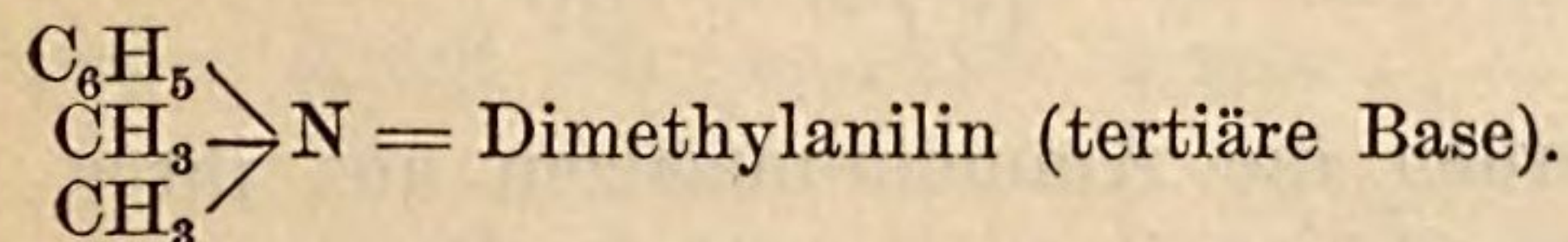
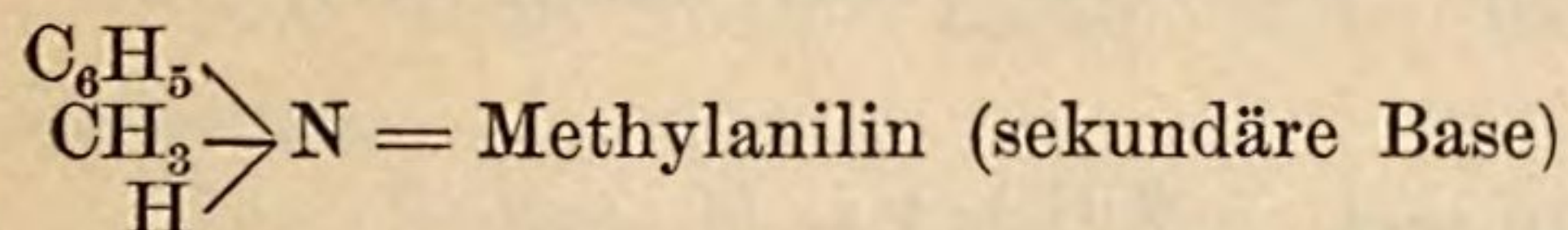
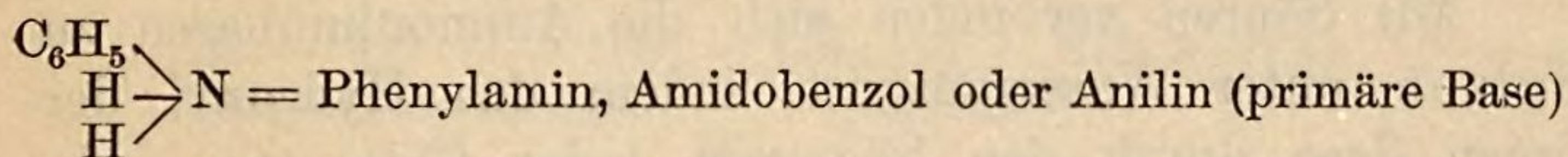


c) tertiäre Amine (Nitrilbasen: alle drei Atome H ersetzt); z. B.:



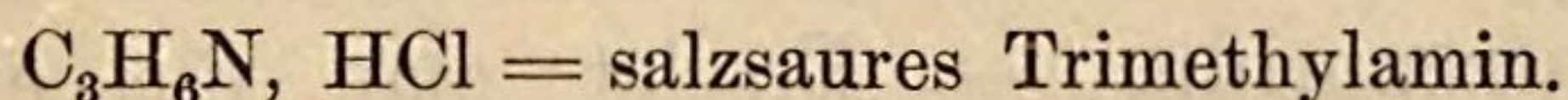
Aus diesem Grunde bezeichnet man auch den einwertigen Ammoniakrest -NH_2 als die Amidgruppe, den zweiwertigen Ammoniakrest -NH- als die Imidgruppe.

Selbstverständlich können auch Radikale der aromatischen Kohlenwasserstoffe Aminbasen bilden; z. B.:



Innerhalb der Radikale können durch Substituierungen mit anderen Atomgruppen, Hydroxylen etc. wieder Seitenketten entstehen und so äusserst komplizierte Basen gebildet werden. Manche von den natürlich vorkommenden Alkaloiden (cf. dort) gehören hierher, doch ist bei den meisten die chemische Struktur noch unbekannt. Einige von ihnen enthalten im Moleküle zwei Atome N (Diamine, cf. unten sub 18).

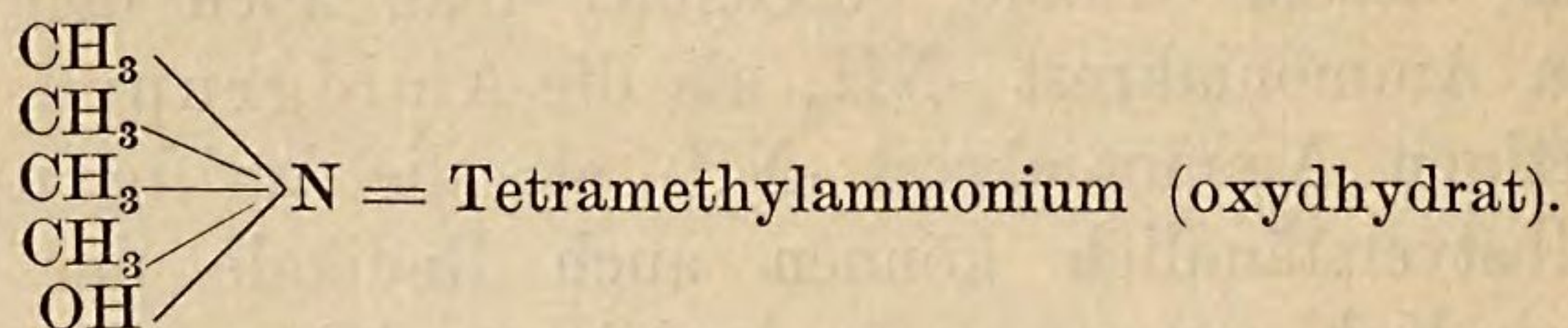
Mit Säuren bilden die Aminbasen wohl charakterisierte, meist schön krystallisierende Salze, und zwar so, dass sich die Säure zur Base addiert; z. B.:



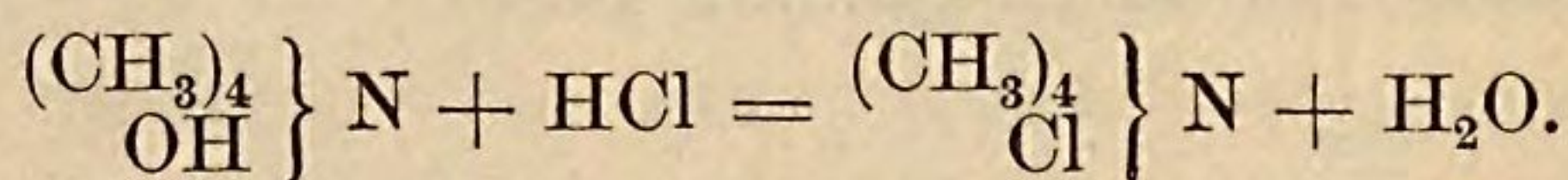
Wichtig sind auch die Doppelsalze, welche die Chloride der Basen (analog dem Ammoniumplatinchlorid etc.) mit Platinchlorid und Goldchlorid, sowie die, welche die Jodide der Basen mit Quecksilberjodid oder Wis-

mutjodid bilden. Auch das Quecksilberchlorid, die Phosphorwolframsäure etc. fällen die Basen, mit denen sie schwer lösliche Verbindungen eingehen.

11. Ammoniumbasen. — In einer Gruppe besonders starker organischer Basen ist das N-Atom nicht 3-wertig (wie in den freien Aminbasen), sondern als 5-wertig anzunehmen, und zwar sind vier seiner Valenzen durch Radikale, das fünfte durch ein Hydroxyl (-OH) gesättigt; z. B.:



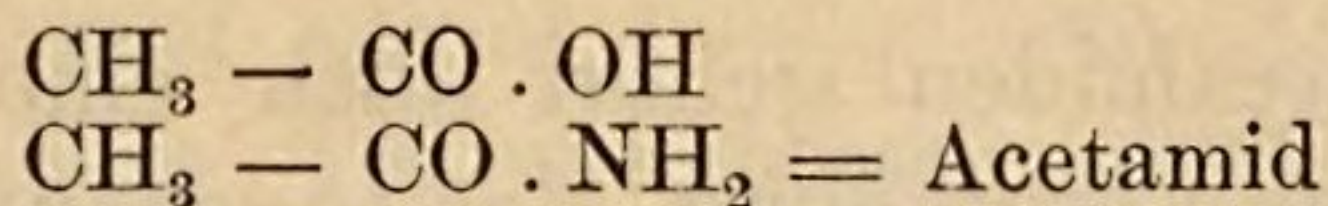
Mit Säuren verbinden sich die Ammoniumbasen zu Salzen unter Wasseraustritt, indem das Hydroxyl der freien Base durch den Säurerest (oder Chlor etc.) substituiert wird; z. B.:



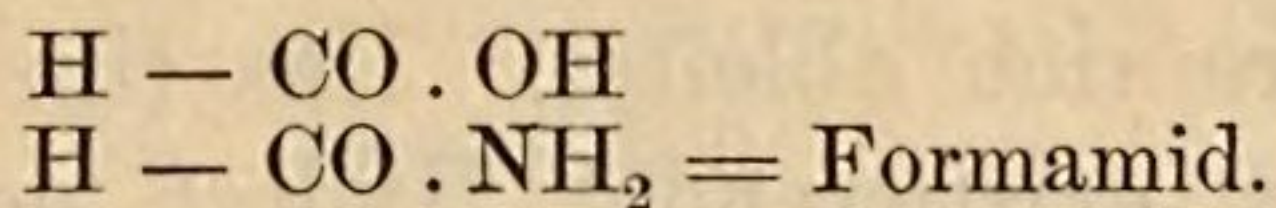
Durch Kali werden die Ammoniumsalzen aus ihren Salzen nicht frei gemacht, weil sie zu starke Basen sind, wohl aber durch feuchtes Silberoxyd. In Betreff ihrer Doppelsalze gilt das im vorigen Abschnitt gesagte.

Auch die Ammoniumbasen können durch Substituierungen, Seitenketten etc. sehr kompliziert werden: manche von den natürlich vorkommenden Alkaloiden gehören hierher. Sämtliche tertiären Amine (cf. oben) können durch Behandeln mit Jodmethyl, Jodäthyl etc. direkt in die Jodide von Ammoniumbasen übergeführt werden, daher man auch aus vielen natürlich vorkommenden Alkaloiden auf diese Weise Ammoniumbasen erhalten kann. Über die Pyridin- und Chinolinbasen cf. unten sub 18.

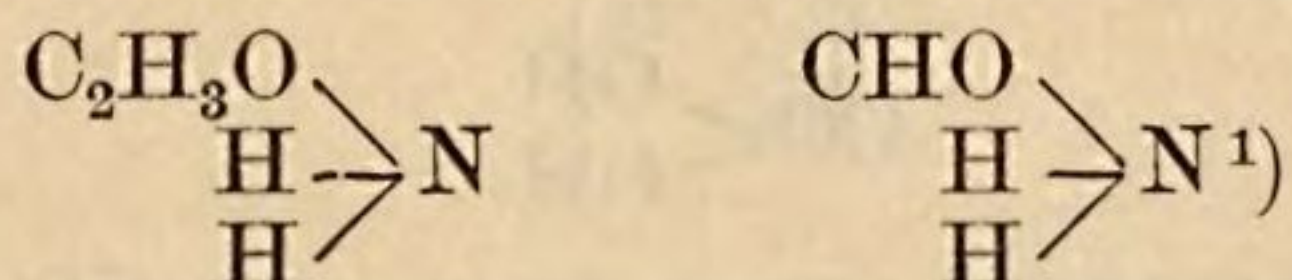
12. Säureamide. — Ersetzt man die einwertige Hydroxyl- (-OH)Gruppe im Karboxyl (-CO.OH) einer Säure durch die einwertige Amid- (-NH₂)Gruppe, den Ammoniakrest, so erhält man das entsprechende Säureamid; z. B. aus der Essigsäure:



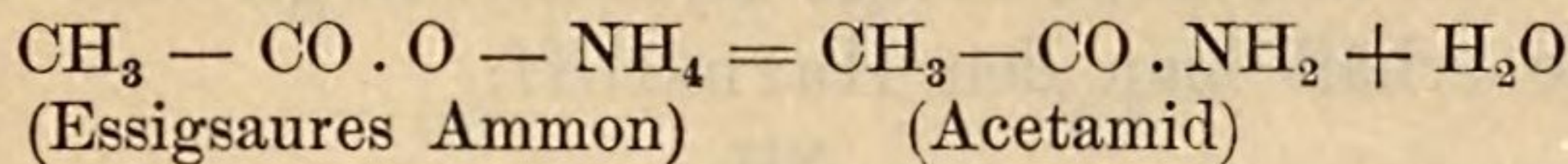
aus der Ameisensäure:



Man kann sie auch in folgender Weise schreiben:

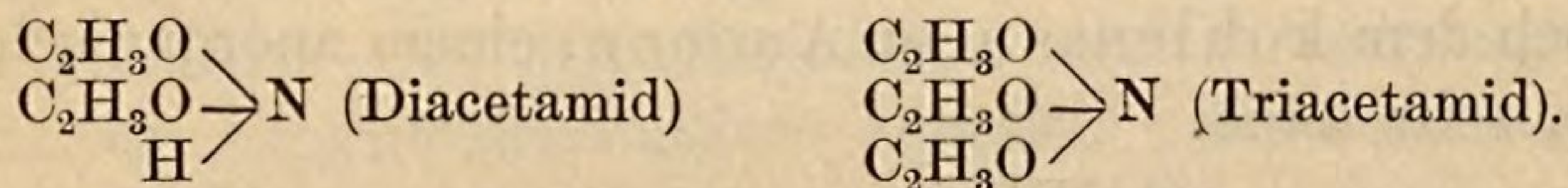


was mehr der basischen Natur dieser Verbindungen Ausdruck giebt. Man kann sich die Säureamide auch denken als die Ammoniumsalze der Säuren, aus denen sich die Elemente des Wassers abgespalten haben; z. B.:

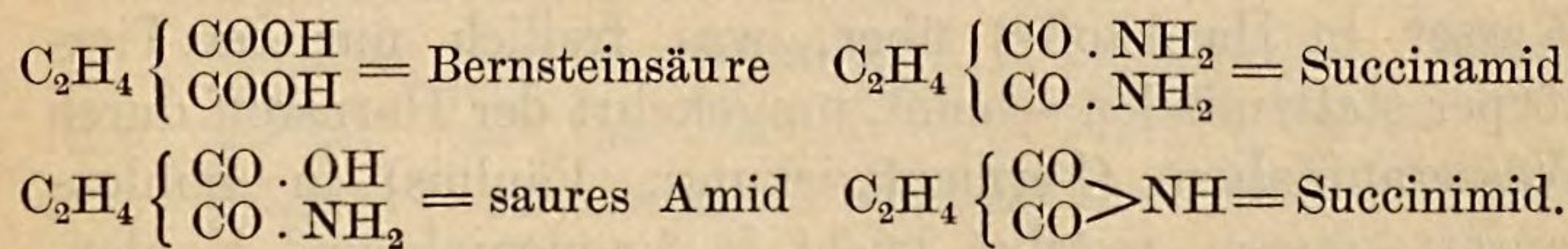


Auf diese Weise lassen sich auch viele derselben herstellen.

Die beiden H-Atome der Amidgruppe lassen sich wieder durch Säureradikale ersetzen; z. B.:

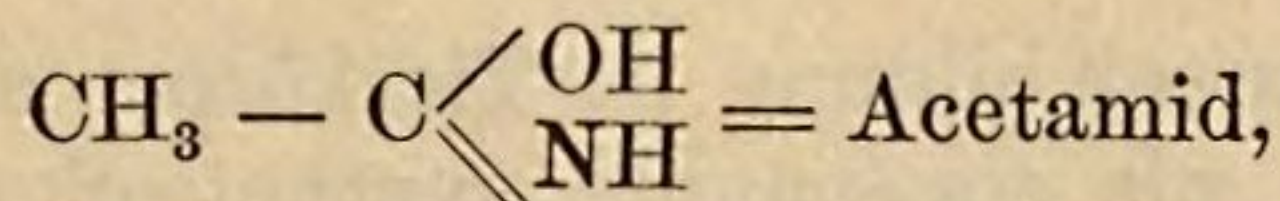


Mehrbasische Säuren geben entweder die gewöhnlichen Säureamide oder saure Amide oder endlich Säureimide; z. B.:



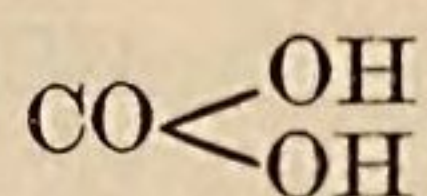
Die Säureamide sind ihrem Charakter nach im wesentlichen neutral, können aber nach gewissen Richtungen hin sowohl schwach basische, wie schwach saure Eigenschaften besitzen.

¹⁾ Man könnte die Säureamide ihrer Konstitution nach auch als Imide betrachten; z. B.:

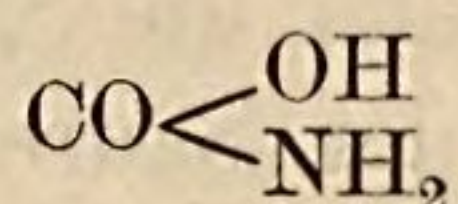


wofür neuerdings ebenfalls Gründe geltend gemacht worden sind.

Zu den Säureamiden gehört auch eine physiologisch ungemein wichtige Verbindung, der sogenannte **Harnstoff**, der als Amid von der Kohlensäure (Karbamid), resp. von der Karbaminsäure sich ableitet. Das (im freien Zustand thatsächlich nicht existierende) Hydrat der Kohlensäure würde die Formel besitzen:



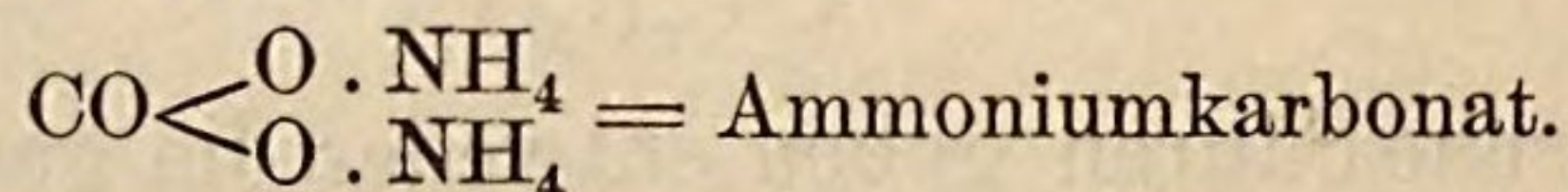
Der Ersatz eines Hydroxyls durch die $-\text{NH}_2$ Gruppe ergiebt die Karbaminsäure:



und wird das hier noch übrige Hydroxyl in gleicher Weise ersetzt, so erhält man den Harnstoff:

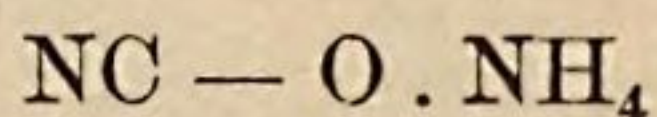


Der Harnstoff hat die Eigenschaften einer ganz schwachen Base, er bildet mit Säuren, aber auch mit Salzen Verbindungen; obwohl eine organische Verbindung, steht er doch dem kohlensauren Ammon, einem anorganischen Salze, sehr nahe:



Letzteres geht unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser in Harnstoff¹⁾ über, was freilich nur im Tierkörper stattzufinden scheint, umgekehrt der Harnstoff durch Wasseraufnahme (Fermentwirkung, Fäulnis) in kohlen-saures Ammon, welches leicht in Ammoniak und Kohlen-säure zerfällt (alkalische Harngährung).

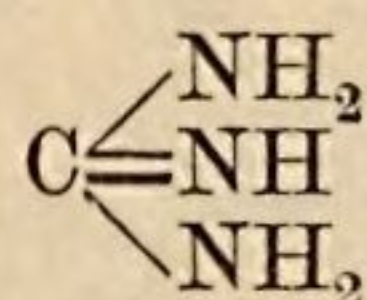
Sehr bemerkenswert ist auch die Thatsache, dass das cyansaure Ammon



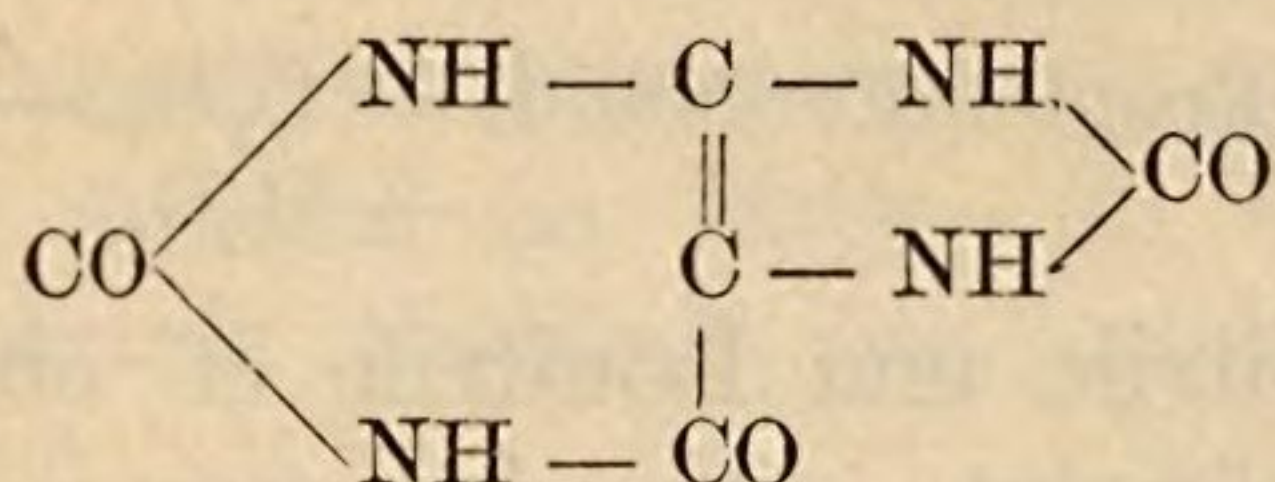
durch einfache Atomumlagerung in Harnstoff übergeht (Wöhler).

¹⁾ Ob die Harnstoffbildung im Tierkörper als eine einfache Anhydrierung oder als sogenannte synthetische Oxydation anzusehen ist, lässt sich mit Sicherheit noch nicht entscheiden.

Der Harnstoff bildet wieder den Ausgangspunkt für zahlreiche andere Verbindungen, durch Substitutionen (z. B. alkylierte Harnstoffe), Synthesen etc. Wird das O-Atom durch die 2-wertige Imid (=NH) Gruppe ersetzt, so erhält man das Guanidin:



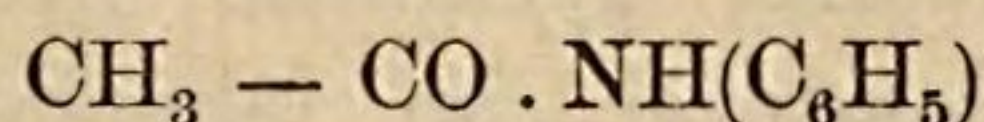
Aus den Resten von zwei Harnstoffmolekülen, verankert durch einen Säurerest, besteht die physiologisch hochwichtige, sogenannte Harnsäure ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$), deren Konstitution wohl die folgende ist:



Der Kohlenstoffkern $= \text{C} = \overset{|}{\text{C}} - \text{CO} -$ weist auf eine ungesättigte Säure hin, wahrscheinlich die Akrylsäure: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} \cdot \text{OH}$, welche leicht durch Wasserabspaltung aus der Äthylidenmilchsäure entsteht. Die Harnsäure ist teils als Säureanhydrid, teils als Säureamid, teils als Aminosäure anzusehen und besitzt den Charakter einer schwachen zweibasischen Säure, ob sie gleich keine wirkliche Säure ist; sie bildet gerne saure Salze, z. B. $\text{C}_5\text{H}_3\text{KN}_4\text{O}_3$, während das neutrale Salz die Formel: $\text{C}_5\text{H}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_3$ besitzt.

Zahlreiche physiologisch wichtige Stoffe (wie Xanthin, Thein etc.) stehen wieder der Harnsäure nahe (Harnsäuregruppe).

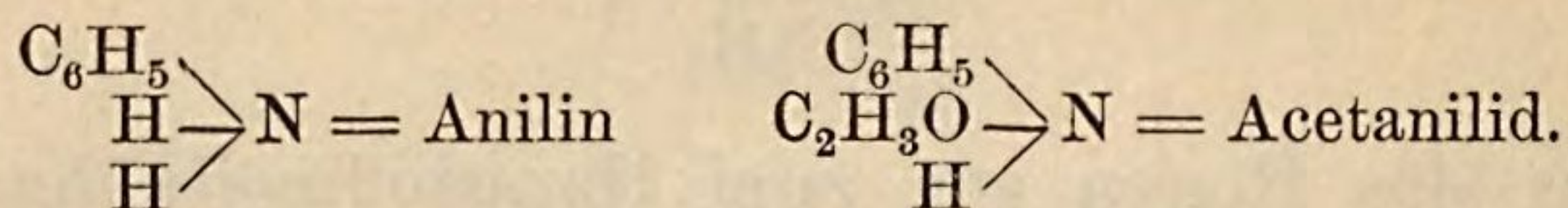
Die Säureamide sind überhaupt im stande, sich mit sehr verschiedenen Substanzen, Säuren, Basen und Salzen, zu vereinigen. Auch die H-Atome der $-\text{NH}_2$ Gruppe können wieder durch andere Atomgruppen (Radikale) substituiert werden. Eine neuerdings arzneilich benutzte Verbindung ist das Phenylacetamid:



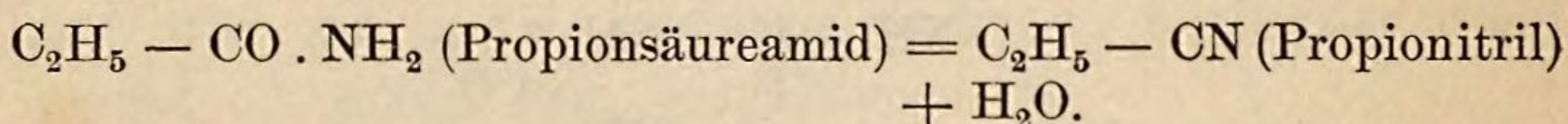
auch Acetanilid (Antifebrin) genannt, da die Verbindung auch betrachtet werden kann als ein Anilin (Amidobenzol oder Phenylamin):



in welchem ein Atom H der Amidogruppe durch den Essigsäurerest ersetzt ist:

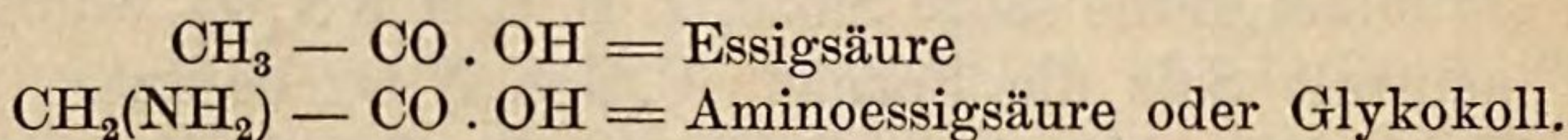


Durch wasserentziehende Agentien werden die Säureamide unter Abspaltung von Wasser in die sogenannten Nitrile verwandelt; z. B:



Über die Nitrile und Isonitrile cf. oben unter 8.

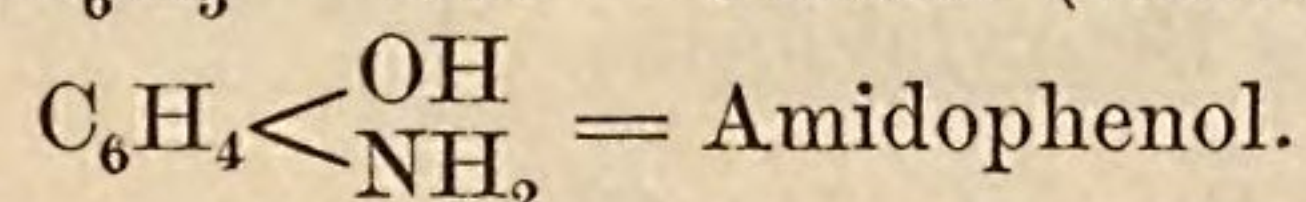
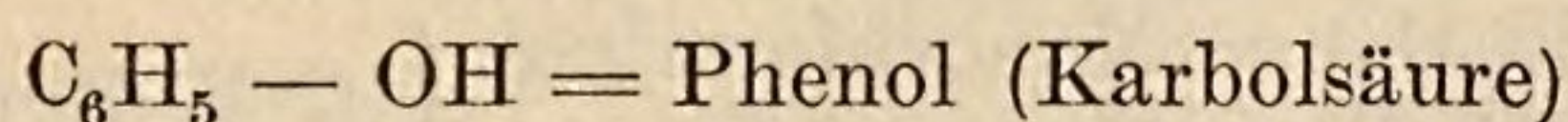
13. Aminosäuren. — Von den ganz schwach basischen Säureamiden müssen die Aminosäuren (früher Amidosäuren genannt) wohl unterschieden werden. Ersetzt man in einer Säure ein Atom H innerhalb des Radikals durch die Amidgruppe ($-\text{NH}_2$), so erhält man die entsprechende Aminosäure, welche demnach die für die organischen Säuren charakteristische Carboxylgruppe ($-\text{CO} . \text{OH}$) noch unverändert enthält, was bei den Säureamiden eben nicht der Fall ist; z. B.:



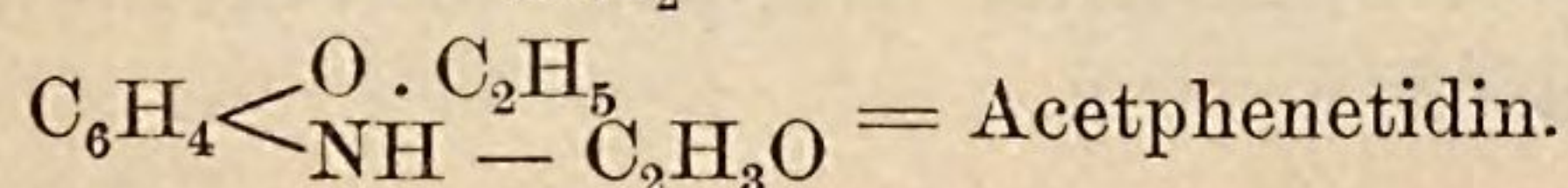
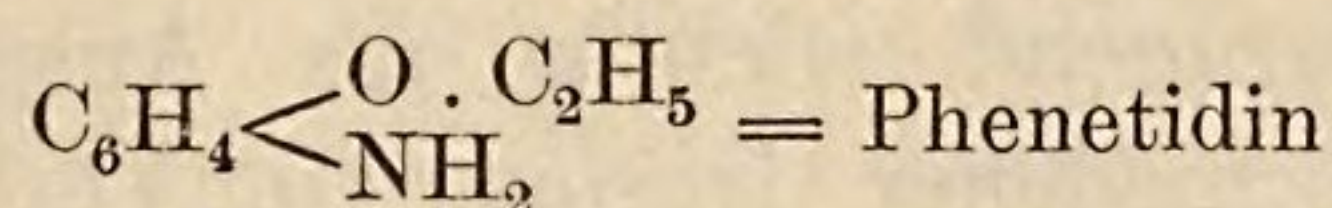
Trotzdem verhalten sich die Aminosäuren wegen des in ihnen enthaltenen (elektropositiven) Ammoniakrestes zugleich als Basen, d. h. sie verbinden sich nicht bloss mit Basen, sondern auch mit Säuren und mit Salzen. Sie sind physiologisch vorzugsweise wichtig, da die Eiweisskörper wahrscheinlich selbst komplizierte Aminosäuren sind, die durch den Stoffwechsel des lebenden Körpers oder durch die Fäulnis in einfache Aminosäuren (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glykokoll etc.) zerfallen. Allerdings werden die letzteren im lebenden Körper grossen-

teils weiter zerstört und persistieren nur in Form gewisser Derivate in den Ausscheidungen des Körpers (Glykocholsäure in der Galle, Kreatinin und Glykobenzoësäure [Hippursäure] im Harn etc.).

Den Aminosäuren nahe in ihrer Bildung und ihrem Charakter stehen die Amidophenole; sie bilden sich durch Substituierung der -NH_2 Gruppe für ein H-Atom des Ringes in den Oxybenzolen; z. B.:

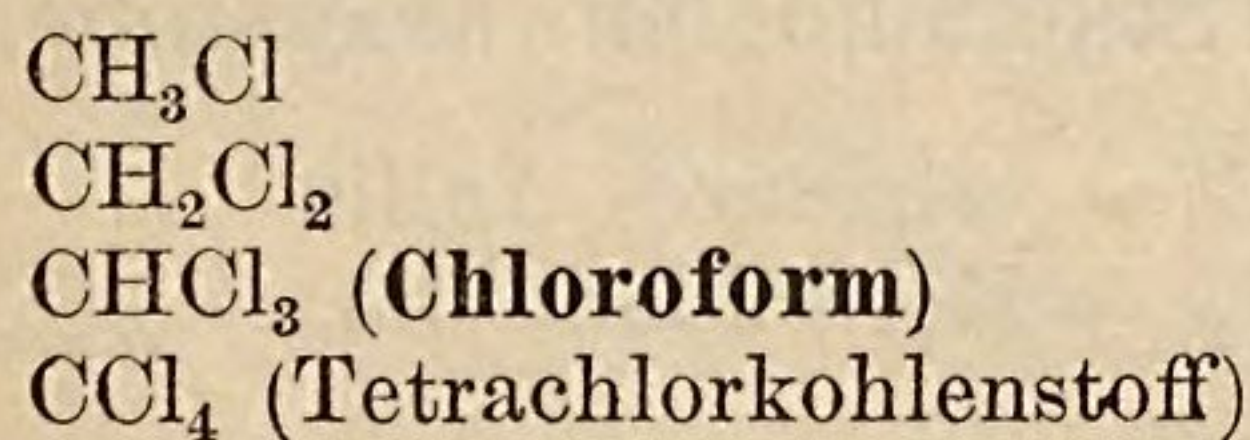


Sie vereinen den sauren Charakter der Phenole mit basischen Eigenschaften, bilden mit Säuren Salze etc. Die H-Atome sind sowohl im Hydroxyl, wie auch in der Amidogruppe durch Radikale etc. vertretbar; so erhält man z. B.:

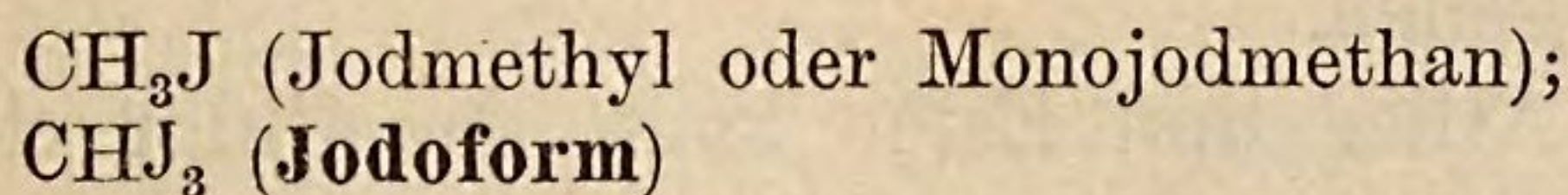


Letzteres findet unter dem Namen Phenacetin vielfach arzneiliche Anwendung.

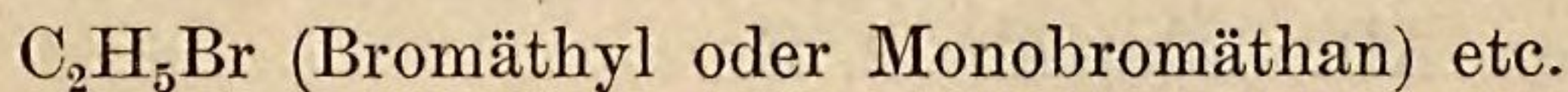
14. Halogenprodukte. — In den verschiedenartigsten organischen Verbindungen kann der Wasserstoff durch die ebenfalls einwertigen Halogene (Cl, Br, J) ganz oder teilweise substituiert werden, und zwar Atom für Atom. So erhält man z. B. aus dem Methan (CH_4):



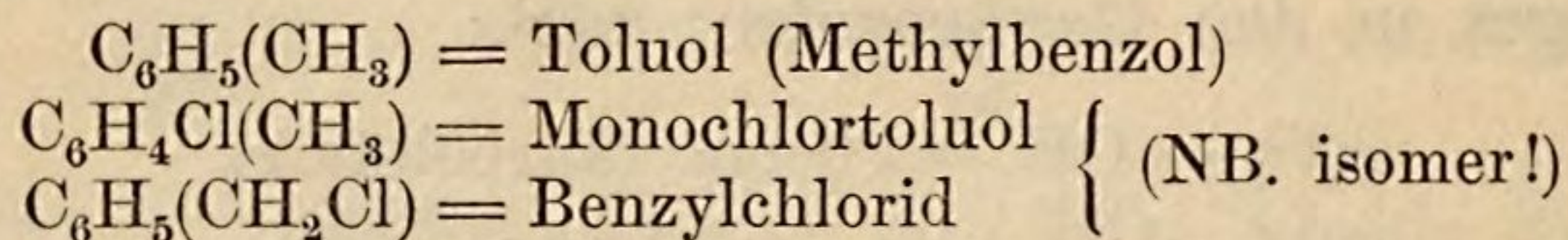
oder:



aus dem Aethan (C_2H_6):

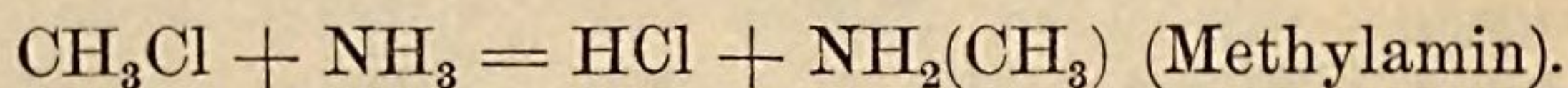


Durch solche Substitutionen entstehen äusserst zahlreiche und mannigfaltige Verbindungen von sehr verschiedenen Eigenschaften. Die auf diese Weise von aromatischen Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Chloride etc. zeigen ein verschiedenes Verhalten, je nachdem das substituierende Halogen sich im Stammkohlenwasserstoff (des Ringes) oder in einer Seitenkette befindet; z. B.:

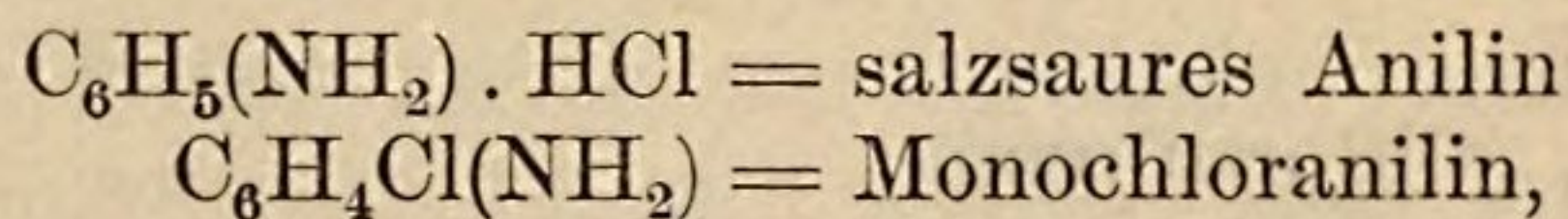


Im ersteren Falle ist das Chlor ungemein fest, im letzteren weniger fest gebunden, d. h. es lässt sich im letzteren Falle der Verbindung durch Kochen mit Alkalien entziehen, im ersteren Falle aber nicht, vielmehr ist es dort erst nach Zerstörung der Verbindung nachweisbar.

Für den Chemiker sind die organischen Halogenprodukte hervorragend wichtig als Ausgangspunkt zur Herstellung verschiedener Gruppen von Verbindungen, z. B. der Aminbasen u. v. a.

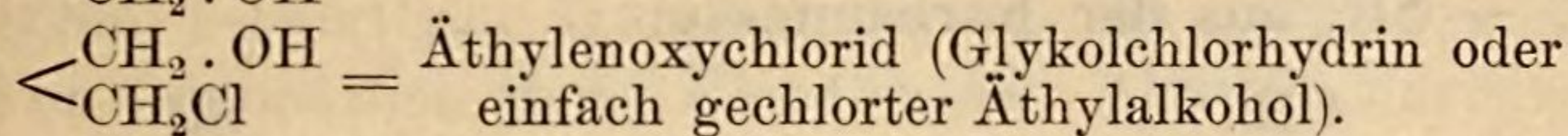
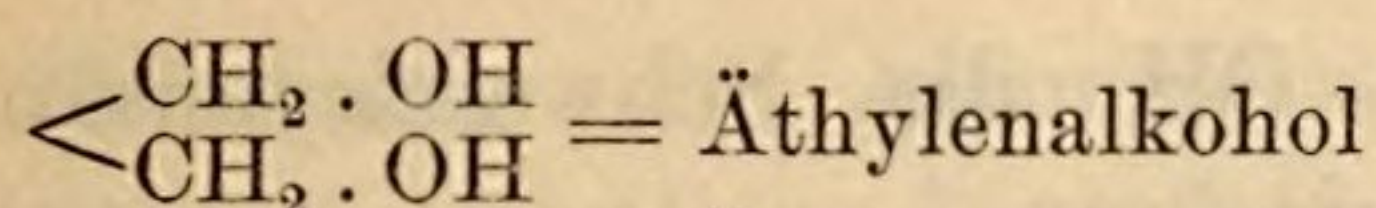


Die verschiedenartigsten Gruppen organischer Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. etc.) können mit Chlor etc. substituiert werden. Die Chloride der organischen Basen sind selbstverständlich Salze der Chlorwasserstoffsäure, wie das Chlornatrium; es können aber auch gechlorte Basen gebildet werden, durch Substitutionen in den Stammkohlenwasserstoffen; z. B.:

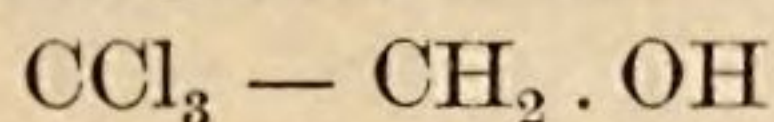


doch kann dann der basische Charakter der Verbindung bald verloren gehen.

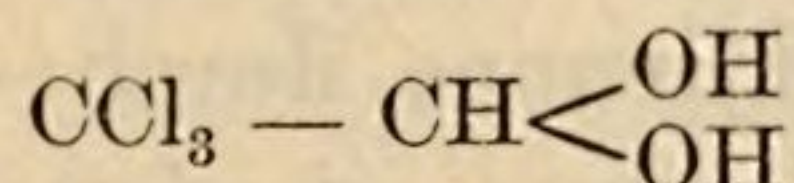
Auch in Äther und Ester kann das Chlor etc. substituierend eintreten; ferner leiten sich von den mehrwertigen Alkoholen die sogenannten Oxychloride (oder gechlorten Alkohole) ab; z. B.:



Von dem dreifach gechlorten Äthylalkohol:



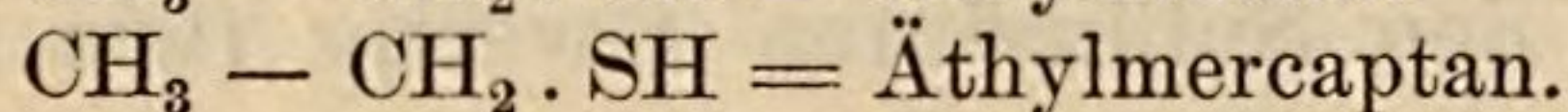
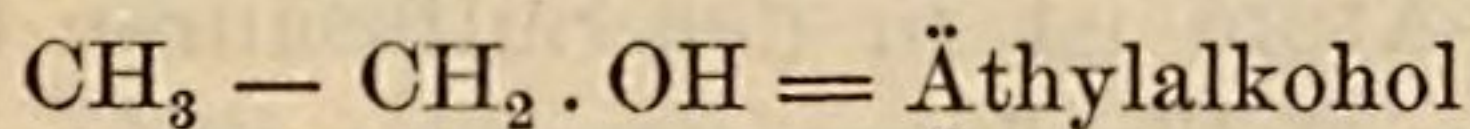
lässt sich als Oxydationsprodukt das Chloralhydrat ableiten:



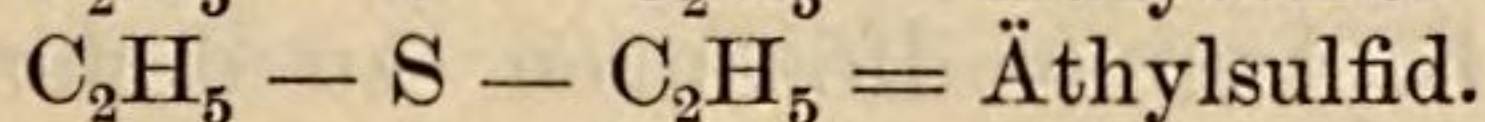
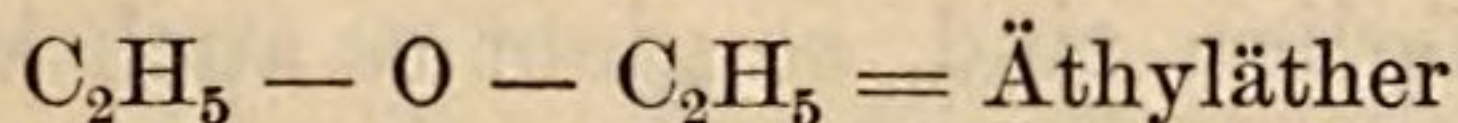
Über die Ableitung desselben vom Aldehyd cf. oben unter 6.

15. Organische Schwefelverbindungen. — Wie in anorganischen, so kann auch in organischen Verbindungen verschiedenster Art der Schwefel (S) für den Sauerstoff substituierend eintreten, wodurch schwefelhaltige organische Verbindungen entstehen, die zum Teil noch den Charakter der ursprünglichen Verbindung bewahrt haben.

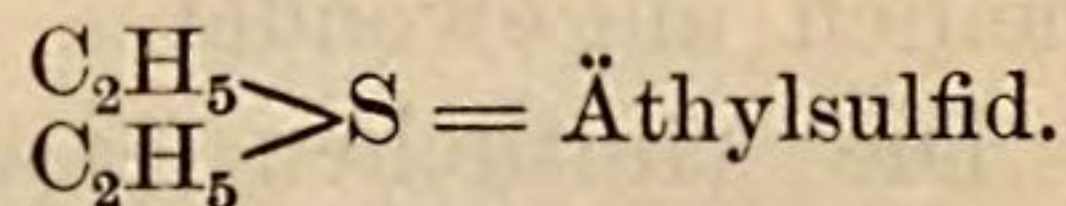
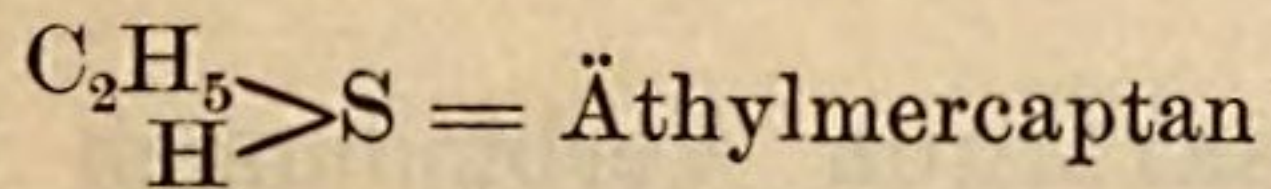
So sind die Mercaptane primäre Alkohole, in denen das O-Atom der typischen $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ Gruppe durch S ersetzt ist; z. B.:



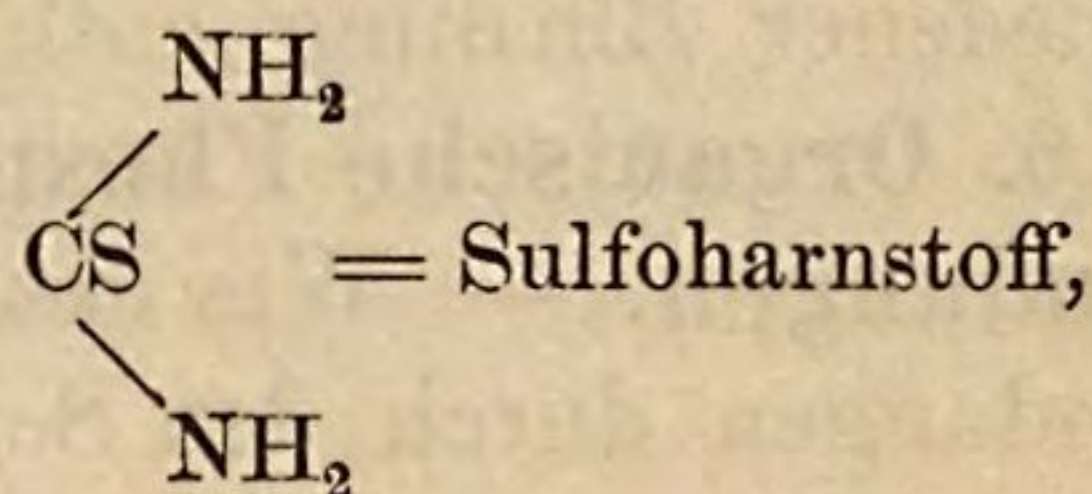
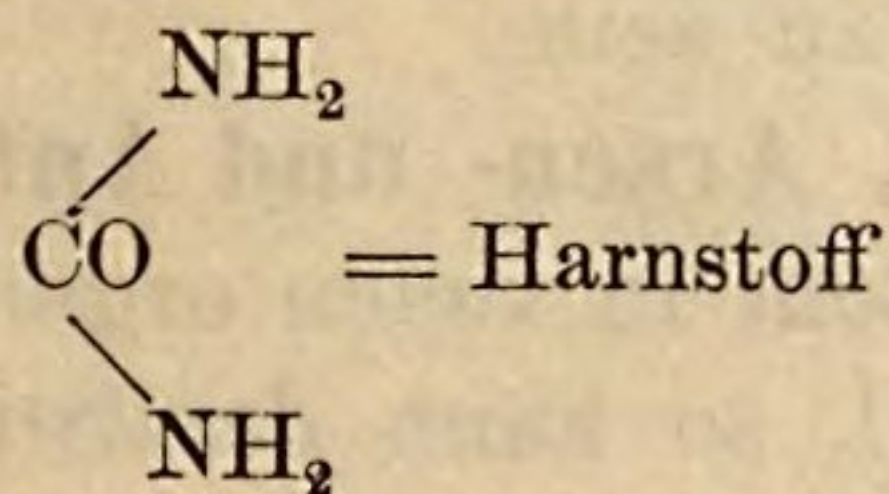
Die Sulfäther (Sulfide) sind Äther, in denen das die beiden Radikale verbindende O-Atom durch S ersetzt ist; z. B.:



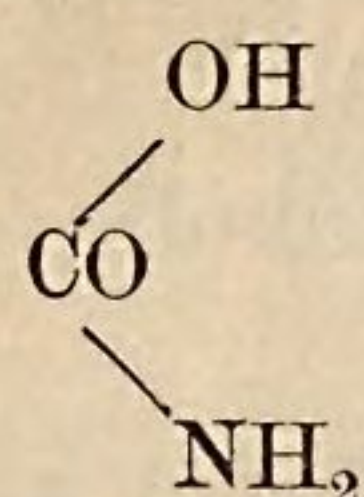
Man kann die Verbindungen auch, vom SH_2 ausgehend, als in folgender Weise konstituiert betrachten:



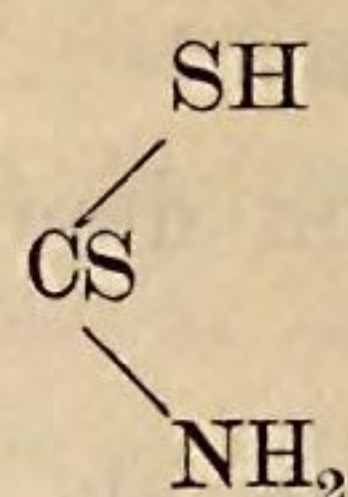
In analoger Weise erhält man aus den Säureamiden die Sulfamide; z. B.:



aus der Cyansäure $\text{NC} - \text{OH}$ die Schwefelcyansäure: $\text{NC} - \text{SH}$, aus der Karbaminsäure:

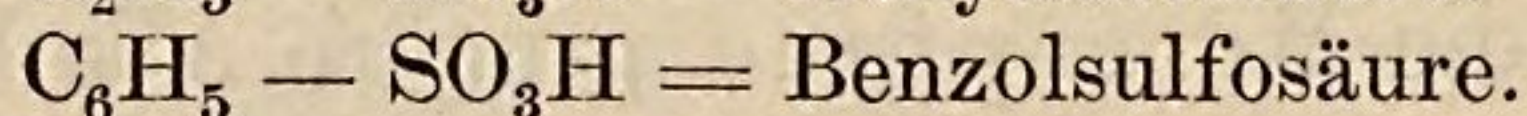
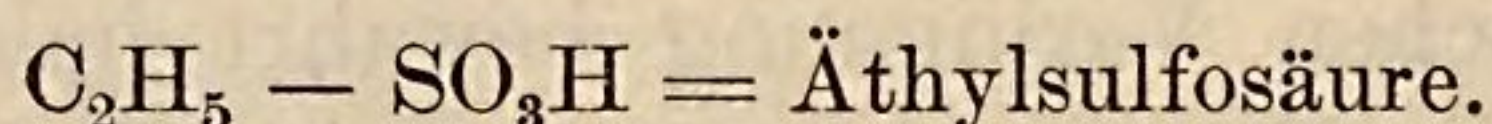


die Dithiokarbaminsäure:



selbst aus den Ammoniumbasen (cf. oben) die Sulfoniumbasen, indem die $-\text{OH}$ Gruppe durch $-\text{SH}$ ersetzt wird. In allen diesen Verbindungen ist der Schwefel zweiwertig, nur an C oder H gebunden, also in keiner Weise oxydiert.

Dagegen bilden eine besondere Gattung organischer Schwefelverbindungen die Sulfosäuren und Sulfin-säuren: man kann sie zunächst ableiten von den Kohlenwasserstoffen, indem ein Atom H durch den einwertigen Rest der Schwefelsäure ($-\text{SO}_3\text{H}$) oder der schwefligen Säure ($-\text{SO}_2\text{H}$) ersetzt wird; z. B.:

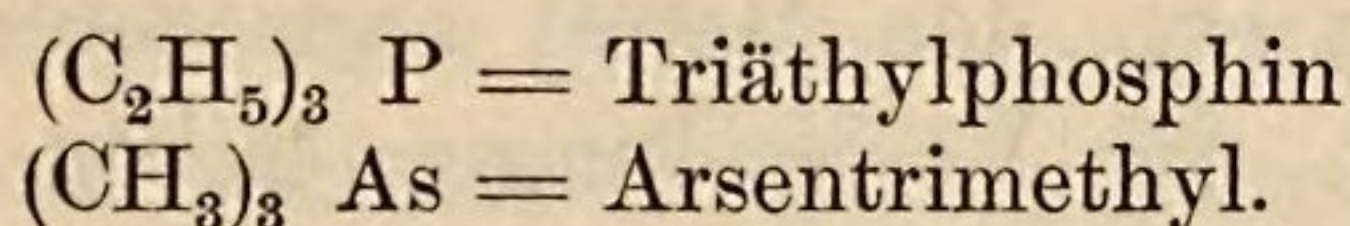


Hier ist also der Schwefel bereits grösstenteils oxydiert; das S-Atom ist in den Sulfosäuren 6-wertig (wie in SO_3), in den Sulfin-säuren 4-wertig (wie in SO_2), die ersteren sind den Estern der schwefligen Säure, mit denen sie nicht verwechselt werden dürfen, isomer. Da in den Stammkohlenwasserstoffen wieder anderweitige Substituierungen möglich sind, so giebt es auch kompliziertere Sulfosäuren, z. B. Aminosulfosäuren, zu denen das physiologisch wichtige Taurin gehört. Komplizierte Sulfin-säuren werden unter dem Namen Sulfonal und Trional arzneilich angewendet.

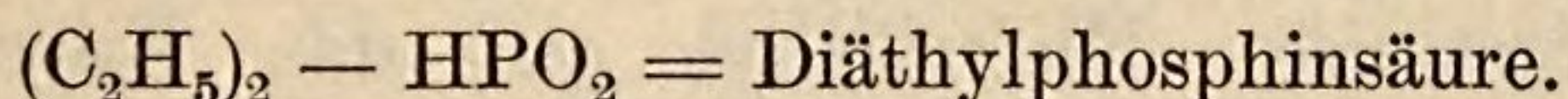
Die sämtlichen eiweissartigen Verbindungen (cf. dort) enthalten neben dem Stickstoff auch Schwefel, und zwar scheinen die S-Atome in dem Eiweissmolekül in verschiedener Bindung enthalten zu sein.

16. Organische Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen. — Wie das O-Atom in vielen organischen Verbindungen durch den Schwefel, so kann der Stickstoff

in den Amin- und Ammoniumbasen durch die ebenfalls 3- (resp. 5-)wertigen Atome P, As oder Sb ersetzt werden, und es ergeben sich so die Phosphine, Arsine, Stibine, resp. die Phosphonium-, Arsoniumbasen etc.



Die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ (Arsendimethyl) verhält sich wie ein 1- oder 3-wertiges Radikal und kommt frei nur in der Doppelverbindung $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2$ als sogenanntes Kakodyl (vom fürchterlichen Geruch benannt) vor. Diese Verbindungen des Arsens besitzen zwar auch gewisse Wirkungen auf den lebenden Körper, aber die eigentliche Arsenwirkung tritt erst ein, nachdem die Verbindung des Arsens mit dem Kohlenstoff innerhalb des Organismus zerstört worden ist. Den Sulfo- und Sulfinsäuren (cf. oben) analog sind die Phospho- und Phosphin-, resp. Arsin-säuren konstituiert; z. B.:



Dagegen ist die sogenannte Glycerinphosphorsäure¹⁾ ein Ester des Glycerinalkohols mit der Phosphorsäure.

Auch das Bor (B^{III}) und Silicium (Si^{IV}) können Verbindungen mit Radikalen bilden, wie Bortriäthyl, Siliciumtetramethyl etc.

17. Organische Metallverbindungen. — Die schweren Metalle sind ebenfalls im stande, sich mit Radikalen (Kohlenwasserstoffresten etc.) zu vereinigen; z. B.:

¹⁾ Die Glycerinphosphorsäure ist in einer physiologisch wichtigen, den Fettkörpern nahestehenden Substanz, dem Lecithin, enthalten. Überhaupt findet sich Phosphor (analog wie der Schwefel in den Eiweisskörpern) in manchen komplizierten, physiologisch hochwichtigen, organischen Verbindungen, namentlich in den aus den Zellkernen stammenden Nukleinen (Nukleinsäuren) und Nukleohistonen (Verbindungen der Nukleinsäuren mit Eiweisskörpern).

$\text{Pb}^{\text{IV}} (\text{C}_2\text{H}_5)_4 = \text{Bleiteträthyl}$
 $\text{Pb} (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH} = \text{Bleitriäthyloxydhydrat}$ (eine starke Base, die mit Säuren schön krystallisierende Salze bildet).

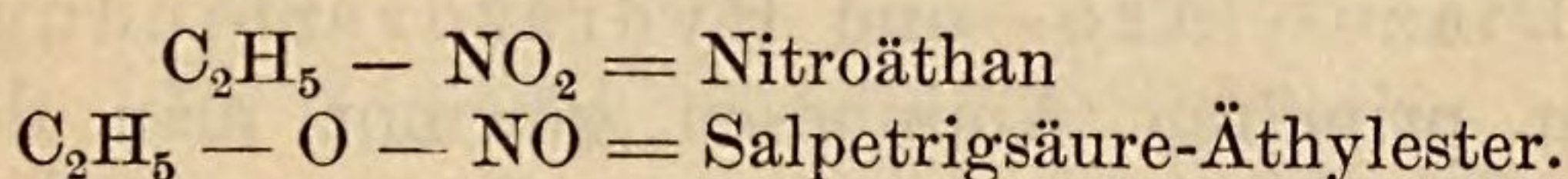
In allen diesen Verbindungen ist, wie in den Phosphinen, Arsinen etc., das Metall unmittelbar mit Kohlenstoff verbunden: die Verbindungen geben beim Lösen in Wasser kein elektrisch geladenes Metall-Jon, daher lässt sich das Metall in ihnen auch nicht durch die gewöhnlichen Reagentien fällen oder sonst wie nachweisen, es erscheint wie eingehüllt, wie versteckt. Das in solcher Verbindung vorhandene Metall vermag auch nicht seine eigentümlichen Wirkungen auf den lebenden Organismus zu entfalten, sondern die organische Verbindung muss zuvor im Körper zerstört, das Metallatom aus der Verbindung mit Kohlenstoff befreit werden, um die spezifischen Metallwirkungen zu erzeugen. Daher giebt z. B. salpetersaures Blei in Lösung mit Eiweiss vermischt sofort eine Fällung von Bleialbuminat (Blei-Eiweissverbindung), während salpetersaures Bleitriäthyl auf das Eiweiss ohne Einfluss bleibt.

Auch die Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen (cf. oben sub 7 b) gehören hierher: ihre Salze, wie das Ferrocyankalium, wirken weder als Cyan noch als Eisen. Nur in Berührung mit starken Mineralsäuren werden die Verbindungen unter Entwicklung von Blausäure (CyH) zerstört und wirken dann hochgiftig. Eine metallorganische, eisenhaltige Verbindung bildet auch der rote Farbstoff der Blutkörperchen höherer Tiere, der in den Blutzellen verbunden mit Eiweiss in einer höchst komplizierten Verbindung (Hämoglobin) enthalten ist und durch seine Affinitäten zum Sauerstoff (Oxyhämoglobin) die Bewegung des Sauerstoffs von der Lungenluft zu den Körpergeweben vermittelt.

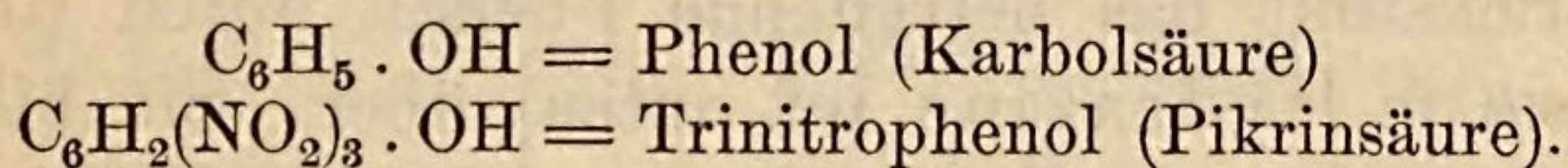
18. Eigenartige organische Stickstoffverbindungen. — Von N-haltigen organischen Verbindungen haben wir bisher die Amin- und Ammoniumbasen, ferner die Säureamide, die Aminosäuren und die Verbindungen

des Cyans nebst den Nitrilen und Isonitrilen kennen gelernt. Es giebt jedoch noch verschiedene andere Gruppen N-haltiger organischer Verbindungen von bekannter Konstitution. Dahin gehören:

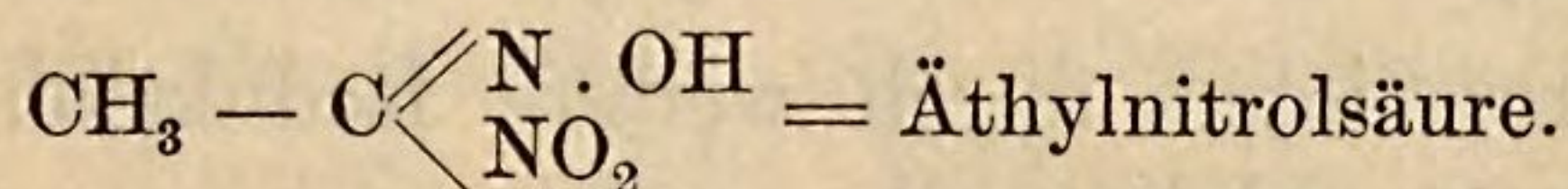
1. Die Nitro- und Nitrosoprodukte der Kohlenwasserstoffe etc., entstanden durch Substitution der einwertigen Gruppen $-\text{NO}_2$ resp. $-\text{NO}$ (Rest der Salpetersäure, resp. salpetrigen Säure) für ein Atom Wasserstoff. Die Nitrokörper sind den entsprechenden Estern der salpetrigen Säure isomer; z. B.:



Im letzteren Falle ist die Gruppe $-\text{NO}$ relativ locker gebunden, daher nur die letztere Verbindung verseifbar (cf. sub 8). Die meisten Nitroverbindungen besitzen den Charakter von Säuren, namentlich die der Phenole; z. B.:



Ersetzt man im Kohlenwasserstoff ein Atom H durch die $-\text{NO}_2$, ein zweites durch die $-\text{NO}$ Gruppe, so erhält man die Pseudonitrole, ersetzt man dagegen ein Atom H durch die $-\text{NO}_2$ Gruppe und zwei andere H-Atome durch die 2-wertige $=\text{N} \cdot \text{OH}$ Gruppe, so bekommt man die Nitrolsäuren; z. B.:

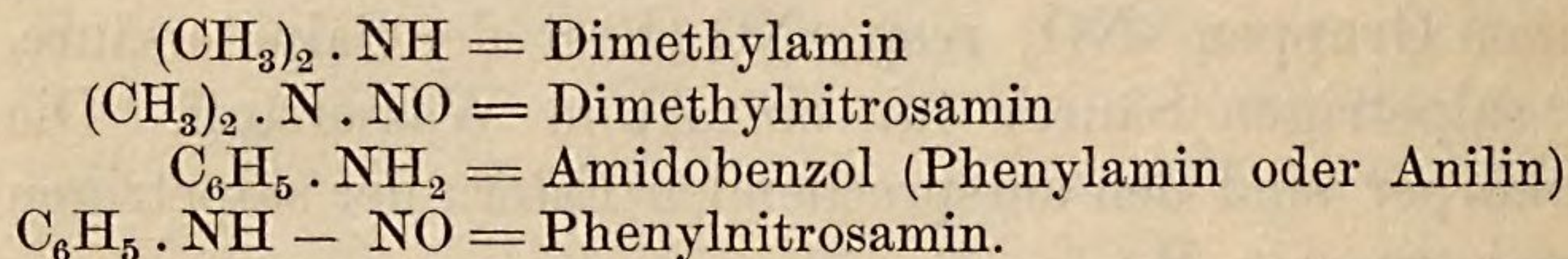


Letztere entstehen aus primären, erstere aus sekundären Alkoholen bei ihrer Behandlung mit salpetriger Säure.

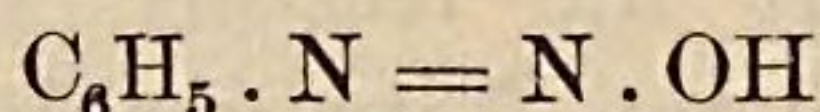
Die Nitroverbindungen sind im allgemeinen giftig und in hohem Grade explosiv, schon durch Schlag, Reibung etc., daher auch technisch sehr wichtig, so z. B. die Pikrinsäure, das Nitroglycerin (als Dynamit mit Kieselguhr gemischt etc.), die Nitrocellulose (Schiessbaumwolle), die Knallsäure und deren Quecksilber- und Silbersalz (in Zündhütchen, Patronen etc.) u. a. m. Die meisten von

ihnen werden durch Behandeln der zu nitrierenden organischen Verbindung mit Salpetersäure, resp. salpetriger Säure, oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugt.

Die Nitroso-Substitutionsprodukte aus gewissen Aminbasen werden als Nitrosamine bezeichnet; z. B.:

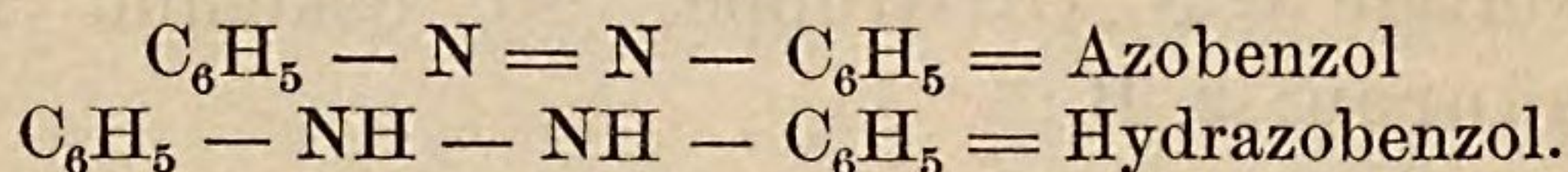


2. Diazo-, Azo- und Hydrazoverbindungen. — Aus den primären Aminbasen gewinnt man durch Behandeln mit salpetriger Säure die Diazoverbindungen; z. B. aus dem Anilin das Diazobenzol:

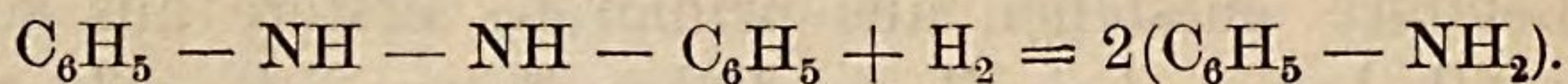


Mit Wasser erwärmt geben sie unter Abspaltung allen Stickstoffs das betreffende Phenol, durch Reduktion gehen sie in Hydrazine (cf. unten) über. Sie bilden den Ausgangspunkt zur Darstellung wichtiger Verbindungen.

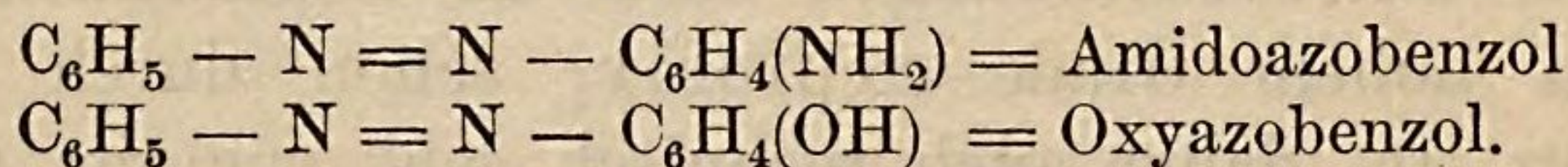
Durch Reduktion der aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe entstehen die eigentümlichen Azoverbindungen, welche durch weitere Reduktion (Hydrierung) die Hydrazoverbindungen bilden; z. B.:



Letzteres liefert durch weitere Reduktion zwei Moleküle Anilin (Amidobenzol):

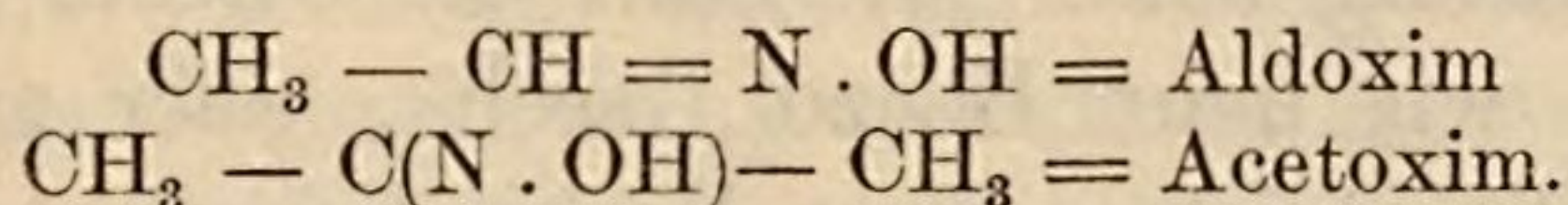


Die Azobenzole können wieder durch die Amido- und durch die Hydroxylgruppen substituiert werden; z. B.:

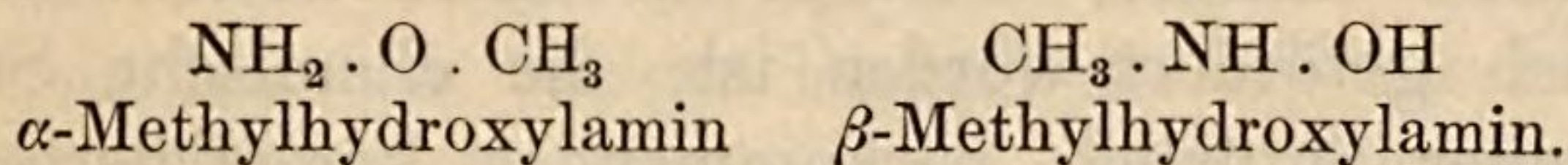


Die aromatischen Aminbasen (Anilin etc.), die Diazo- und Azoverbindungen bilden hauptsächlich den Ausgangspunkt für die Darstellung der technisch wichtigen aromatischen Farbstoffe.

3. Hydroxylaminderivate. — Durch Einwirkung des Hydroxylamins ($\text{NH}_2\text{.OH}$) auf organische Verbindungen entstehen die sogenannten Oxime, in denen an Stelle eines O-Atoms der früheren Verbindung die zweiwertige Oxim($=\text{N.OH}$)Gruppe enthalten ist, so aus den Aldehyden die Aldoxime, aus den Ketonen die Ketoxime. In ersteren ist das O-Atom der endständigen $-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$ Gruppe, in letzteren das O-Atom der mittelständigen $-\text{CO}-$ Gruppe durch die Oximgruppe ersetzt; z. B.:

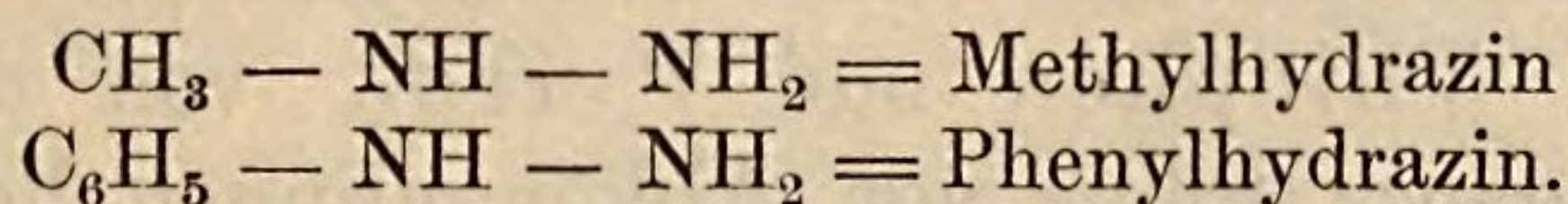


Das Hydroxylamin selbst ist durch Radikale substituierbar, und zwar sowohl in der $-\text{NH}_2$ wie in der Hydroxylgruppe; es entstehen daraus isomere Alkylhydroxylamine; z. B.:

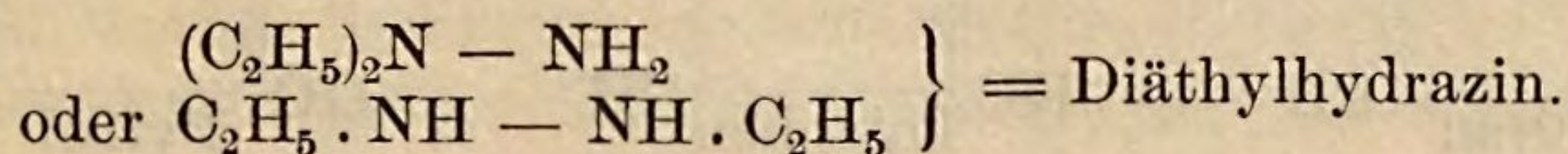


Die ersteren sind ätherartige Körper und ziemlich beständig, die letzteren reduzieren Fehlingsche Kupferlösung und gehen durch Reduktion in die entsprechende primäre Aminbase (Methylamin etc.) über.

4. Hydrazinderivate. — Aus der als Diamid oder Hydrazin ($\text{NH}_2 - \text{NH}_2$) bezeichneten Verbindung leiten sich durch Substitution von einem oder von zwei Atomen H durch Radikale die primären und sekundären Hydrazine ab, basische Körper, welche Fehlingsche Kupferlösung reduzieren und sehr leicht oxydabel sind; z. B.:



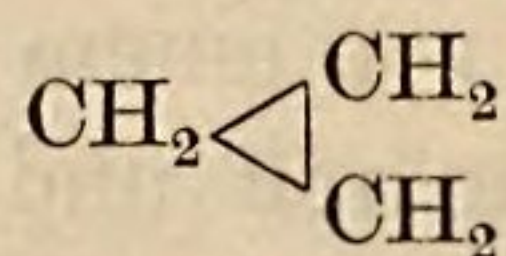
Man gewinnt sie im allgemeinen durch Reduktion der Nitrosamine (cf. oben) mit nascierendem Wasserstoff. Die sekundären Hydrazine lassen eine Isomerie zu, je nachdem die Substitution an einer oder an beiden $-\text{NH}_2$ Gruppen ausgeführt wird; z. B.:



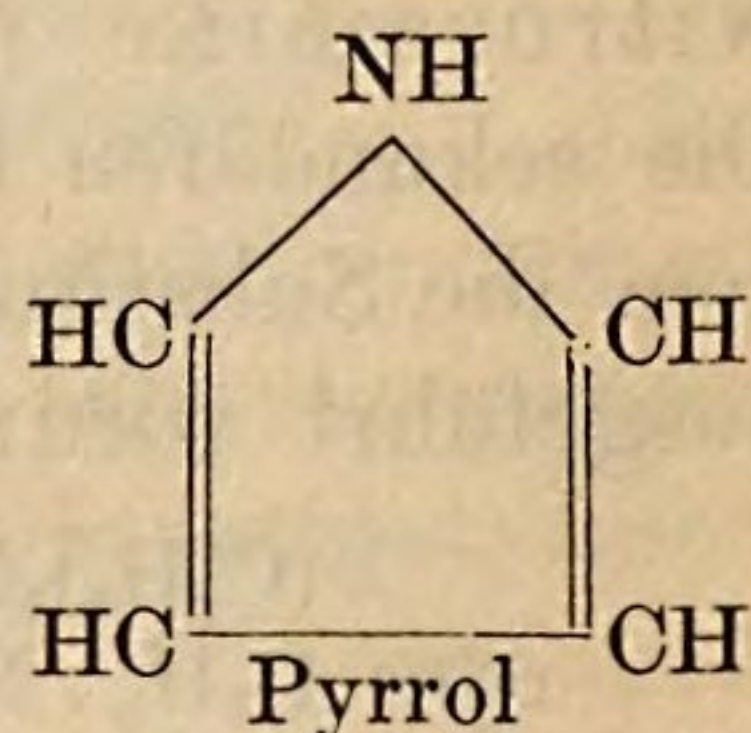
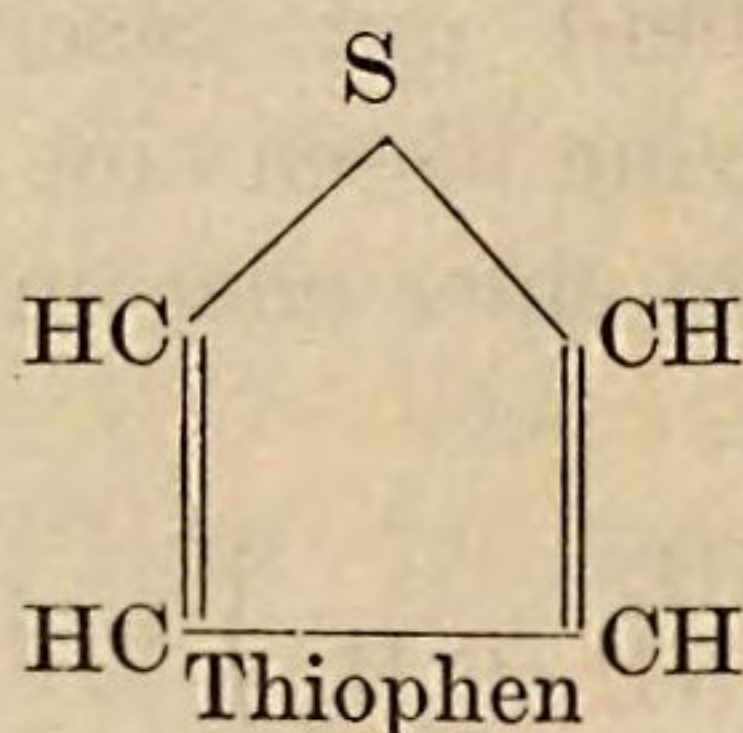
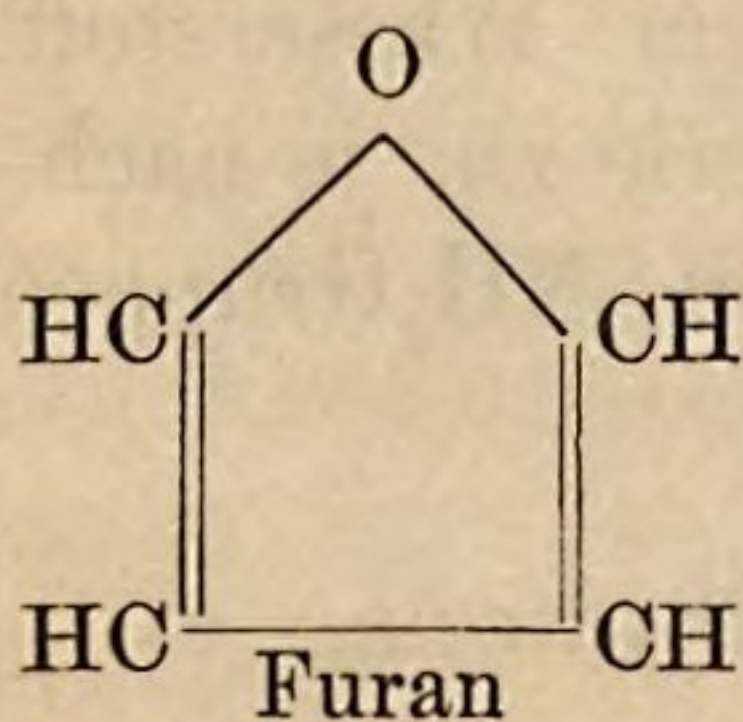
Dem letzteren Typus entsprechen die aromatischen Hydrazoverbindungen (cf. oben). Mit Aldehyden und Ketonen, daher auch mit gewissen Zuckerarten (cf. unten), vereinigen sich die Hydrazine zu den wichtigen Hydrazonen und Osazonen.

5. Heterocyklische Verbindungen. — Eine beträchtliche Anzahl organischer Verbindungen geht auf Kerne zurück, die wie das Benzol ringförmig gebildet, in denen aber die einzelnen Glieder des Ringes nicht durchweg gleichförmig sind. Die Zahl der Glieder im einfachen Ring kann, wie beim Benzol, sechs, aber auch weniger betragen. Die meisten dieser Verbindungen sind stickstoffhaltig und bilden wieder den Ausgangspunkt zur Entstehung zahlreicher verschiedener Verbindungen, durch Substitution, Synthese etc. Es ist dies ein Gebiet der organischen Chemie, welches in allerneuester Zeit sehr wesentlich gefördert worden ist: die chemische Struktur so mancher natürlich vorkommender komplizierter Substanzen ist durch das Studium der heterocyklischen Verbindungen klargestellt worden.

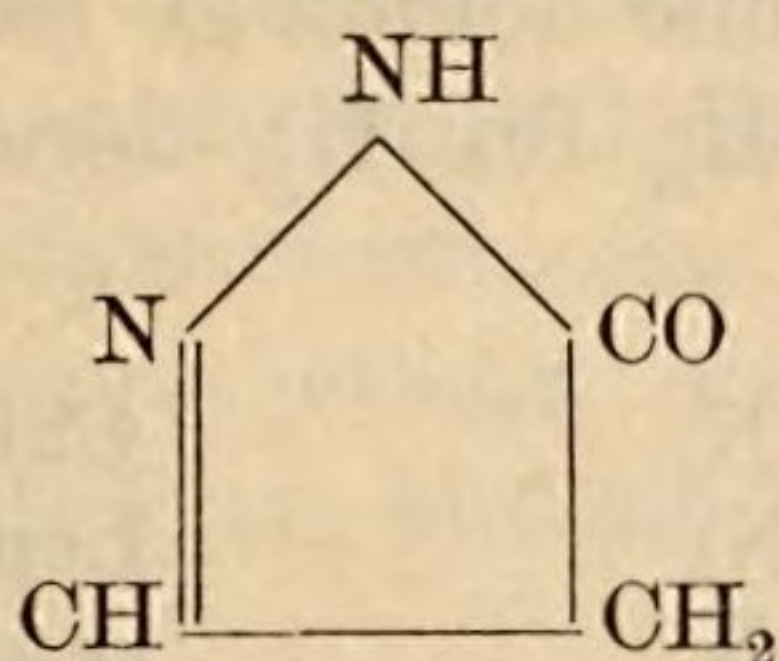
Ringförmig gebildete Moleküle mit weniger als sechs Gliedern bilden den Übergang von der aliphatischen zur aromatischen Reihe; z. B. das Trimethylen:



Von den Ringen mit fünf Gliedern sind die wichtigsten das Furan, Thiophen und Pyrrol, von denen sich wieder eine ganze Reihe von Abkömmlingen herleitet:

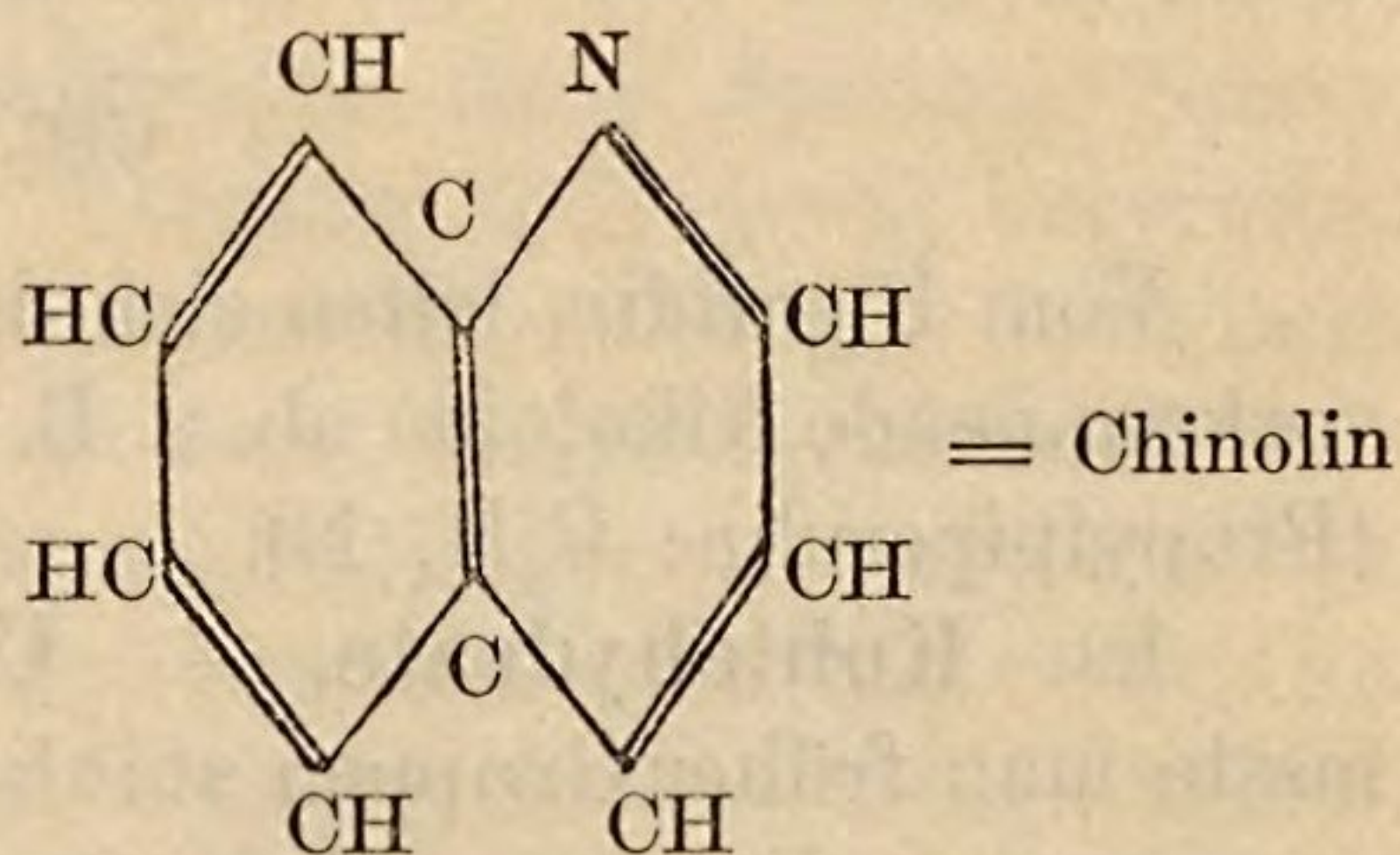
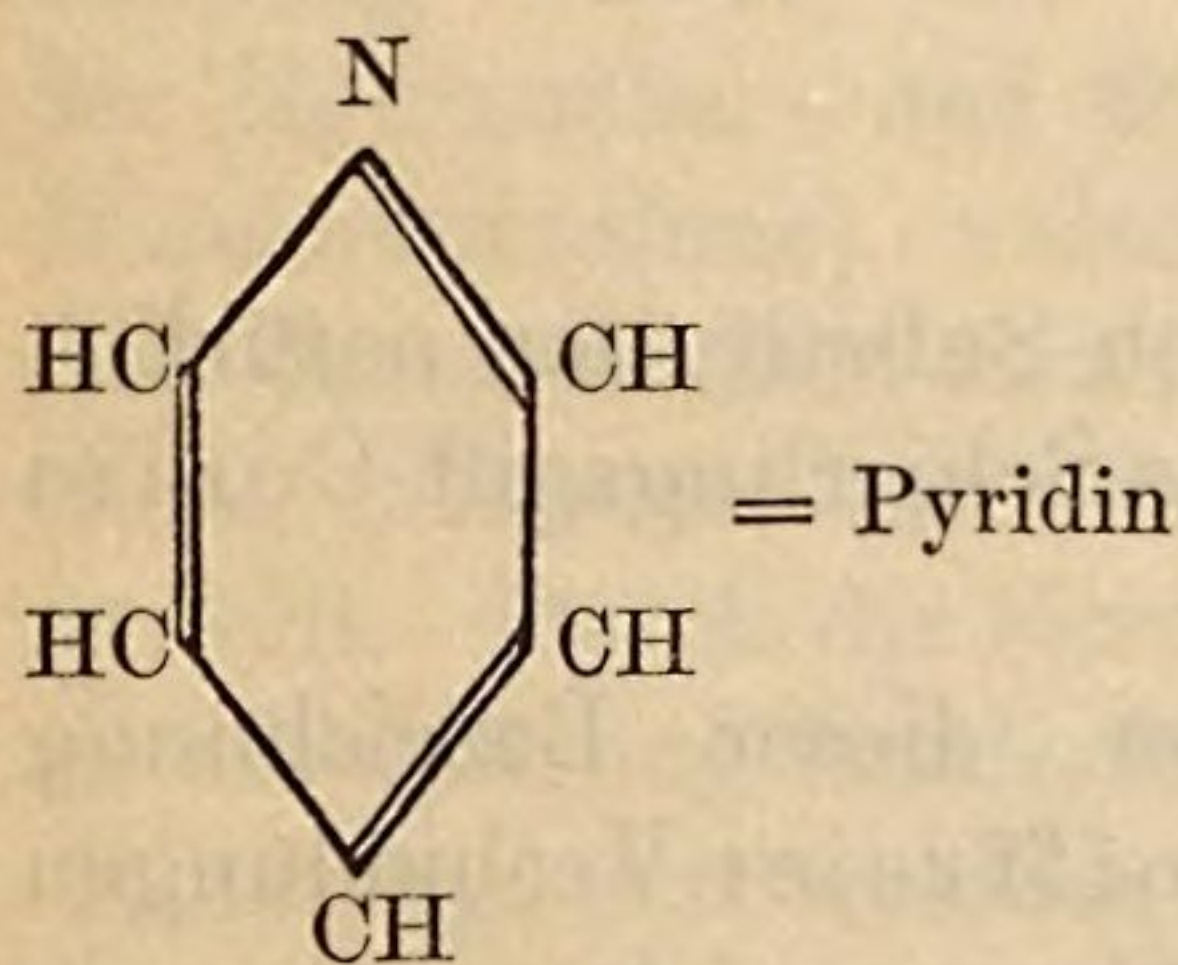


Nur das letzte von den dreien ist stickstoffhaltig; dem Pyrrol nahe steht das durch teilweisen Wegfall der doppelten Bindungen entstandene Pyrazolon:



Von dem Pyrazolon leitet sich durch zweimalige Substituierung mit Methyl ($-\text{CH}_3$) und einmalige Substituierung mit Phenyl ($-\text{C}_6\text{H}_5$) das arzneilich wichtige Antipyrin (Phenyldimethylpyrazolon) ab.

Unter den ringförmig konstituierten Verbindungen mit sechs Gliedern ist vor allem die dem Benzol nahestehende Base Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) zu nennen, welche durch Kondensierung mit einem Benzolkern die als Chinolin ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$) bezeichnete Base bildet. Ihre Konstitution ist wahrscheinlich die folgende:



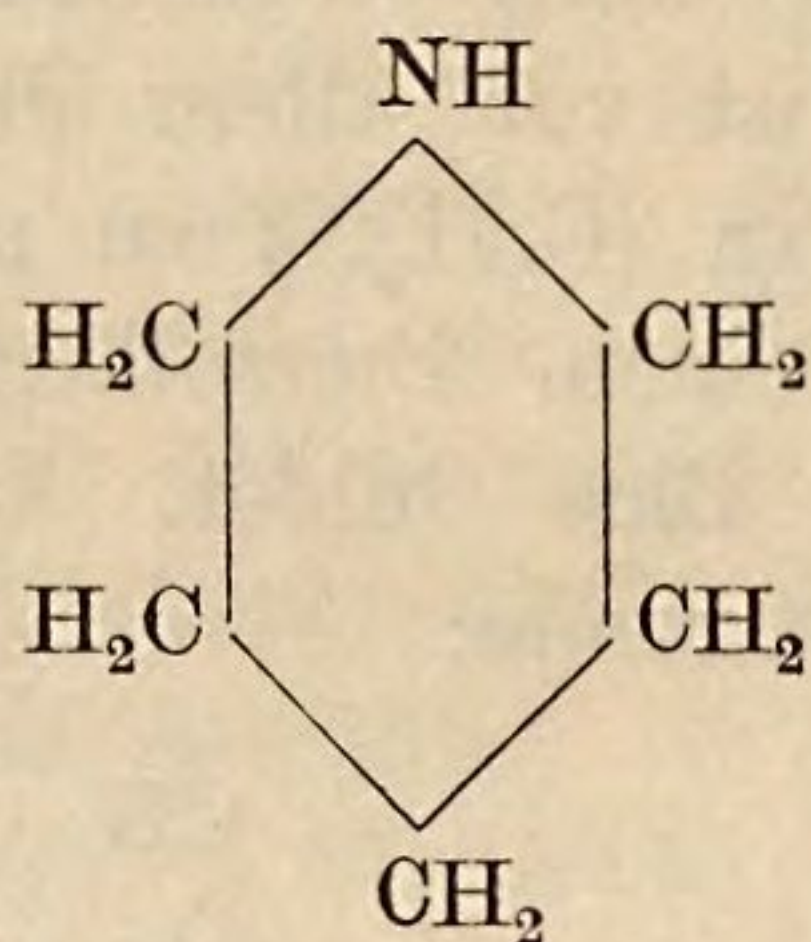
Die beiden Basen sind von hervorragender Wichtigkeit, da sie zu vielen natürlich vorkommenden Alkaloiden (cf. unten) in naher Beziehung stehen. Man erhält sie auch als flüchtige Produkte bei der trockenen Destillation vieler Alkaloide, sowie stickstoffreicher organischer Stoffe (tierischer Abfälle etc.: Dippels animalisches Öl). Sie bilden zahlreiche kompliziertere Verbindungen, durch Substitution etc., auch solche von saurem Charakter (Pyridinkarbonsäuren etc.). Manche Pyridin- und Chinolinderivate

haben sich neuerdings praktisch medizinische Bedeutung verschafft, wie das Thallin u. a.

Jede der beiden ursprünglichen Basen bildet den Ausgangspunkt für eine homologe Reihe von Basen (durch Substituierung von CH_3 für H), deren Siedepunkte immer zunehmen:

Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	Chinolin ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$)
Picolin ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)	Lepidin ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$)
Lutidin ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$)	Cryptidin ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$)
Collidin ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$)	etc.
etc.	

Das Pyridin geht durch Hydrierung (H-Aufnahme) in Piperidin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) über unter Aufhebung der doppelten Bindungen:



Vom Piperidin leiten sich durch Substitution natürlich vorkommende Alkaloide ab, z. B. das Schierlingsgift Coniin (Propylpiperidin: $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$).

19. **Kohlehydrate.** — Unter dieser Bezeichnung fasste man früher Gruppen stickstofffreier Verbindungen zusammen, die namentlich im Pflanzenreiche ungemein verbreitet sind, teilweise auch im Tierreich vorkommen und für die Tiere (neben den Neutralfetten) die wichtigsten N-freien Nährstoffe bilden. Man unterschied insbesondere drei miteinander verwandte Gruppen: die des Traubenzuckers ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), die des Rohrzuckers ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) und die der Cellulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_x. Die Kohlehydrate der ersten Gruppe enthalten zwei Atome H weniger als die entsprechenden sechswertigen Alkohole $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$; sie sind als Aldehyd- oder Ketonalkohole aufzufassen,

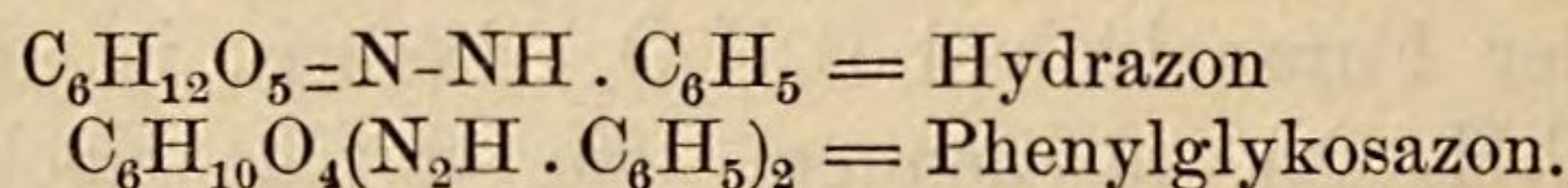
während die Verbindungen der beiden anderen Gruppen zu ihnen im Verhältnis von Anhydriden oder ätherartigen Abkömmlingen stehen. Durch Untersuchungen aus neuerer Zeit hat sich indes der Begriff der Kohlehydrate wesentlich erweitert, indem man teils Isomeren der früher bekannten (Hexosen) aufgefunden oder dargestellt hat, teils auch solche Zuckerarten, welche weniger oder mehr als sechs Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten (Pentosen, Heptosen, Oktosen etc.).

Unter den Pentosen, die beim Kochen mit Salzsäure Furol (oder Furanaldehyd $C_5H_4O_2$) liefern, ist die Arabinose ($C_5H_{10}O_5$) zu nennen, die durch Kochen von arabischem Gummi etc. entsteht.

Die wichtigen, süß schmeckenden, leicht in Wasser löslichen Hexosen (Gruppe des Traubenzuckers $C_6H_{12}O_6$) enthalten fünf Alkoholgruppen und eine Aldehydgruppe (oder bei den Fruktosen eine Ketongruppe) im Molekül, sie treten in mehreren optisch isomeren Modifikationen¹⁾ auf (rechtsdrehend, linksdrehend und inaktiv durch Vereinigung beider) und entstehen aus den Kohlehydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe durch Spaltung (unter Wasseraufnahme), welcher Vorgang teils durch Fermente, teils durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren veranlasst wird. Teilweise hat man sie auch bereits synthetisch hergestellt. Durch die Einwirkung der Hefesprosspilze erleiden sie die Gährung in Alkohol und Kohlensäure (alkoholische Gährung, auf welcher die Herstellung aller alkoholischen Getränke beruht), durch gewisse Bakterien die Milchsäure- resp. Buttersäuregährung, unter Umständen auch die „schleimige“ Gährung. Die Hexosen sind, wie alle Aldehyde, starke Reduktionsmittel, scheiden Silber aus seinen Verbindungen ab und reduzieren beim Erwärmen Fehlingsche Kupferoxydlösung zu gelbrotem, unlöslichem Kupferoxydul. Mit Basen bilden sie Saccharate (besonders mit Kalk); bei der Reduktion geben sie die zugehörigen Alkohole: die

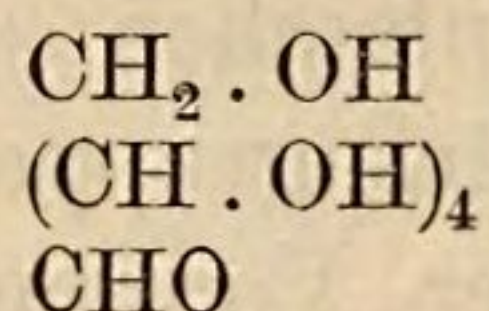
¹⁾ Vgl. die Einleitung zum organ. Teil über Stereochemie.

Glucose (Traubenzucker) das Sorbit, die Galaktose das Dulcit, die Fruktose (Fruchtzucker) das Mannit (und Sorbit), die Mannose das Mannit; bei der Oxydation gehen sie erst in sechswertige einbasische (Gluconsäuren etc.), dann in sechswertige zweibasische (Zuckersäuren etc.) über. Mit Phenylhydrazin bilden die Hexosen zunächst Hydrazone (cf. sub 18,4), dann bei weiterer Einwirkung des Phenylhydrazins Osazone, welche gelb gefärbt, kristallisiert und für die einzelnen Glieder der Gruppe charakteristisch sind; z. B. aus dem Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$:

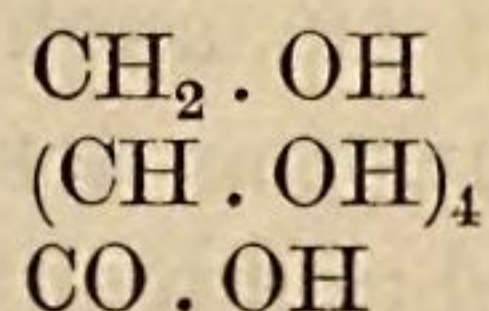


Durch Reduktion der Osazone entstehen Glykosamine, durch Behandeln mit konz. Salzsäure Osone, aus welchen letzteren bei der Reduktion die ursprünglichen Hexosen sich wieder regenerieren. — Mit Hydroxylamin liefern die Hexosen Oxime (cf. sub 18,3).

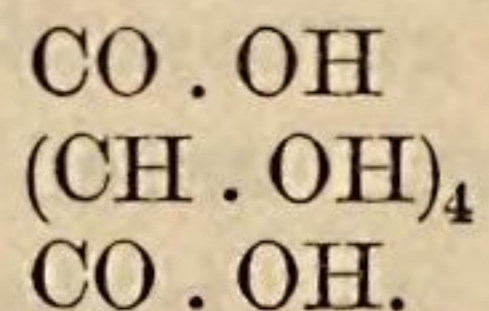
Der Traubenzucker (Glucose, auch Dextrose genannt) hat die Strukturformel:



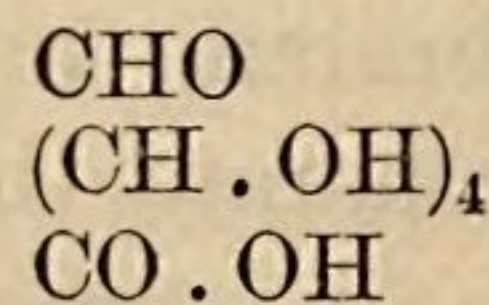
durch Oxydation entsteht erst die Gluconsäure ($C_6H_{12}O_7$):



dann durch weitere Oxydation die Zuckersäure ($C_6H_{10}O_8$):



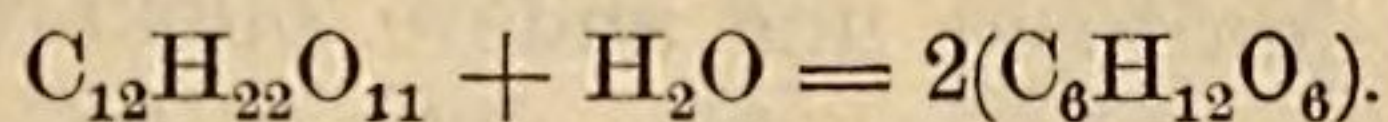
Durch Reduktion der letzteren erhält man eine Aldehydsäure, die Glykuronsäure ($C_6H_{10}O_7$):



die auch von physiologischer Bedeutung als Zuckerabkömmling ist.

Die übrigen Hexosen (Mannose, Galaktose, Fruktose etc.) sind sämtlich dem Traubenzucker chemisch isomer und besitzen alle die Formel $C_6H_{12}O_6$.

Zur Gruppe des Rohrzuckers gehören die süß schmeckenden, schön krystallisierenden, optisch aktiven, in Wasser leicht löslichen Verbindungen von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche man ihrer Konstitution nach als ätherartige Anhydride der Hexosen betrachtet. Sie werden durch Fermentwirkung oder Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Wasseraufnahme (hydrolytisch) in Hexosen gespalten und sind dann erst durch Hefe etc. gährungsfähig. Nur die Maltose ist direkt der Gährung fähig (alkoholische Getränke aus Malzzucker, Milchzucker, Rohrzucker, aus letzterem erst nach geschehener Spaltung, die man beim Rohrzucker auch „Inversion“ nennt). Der Rohrzucker liefert bei der Spaltung Glukose und Fruktose, der isomere Milchzucker Glukose und Galaktose, der isomere Malzzucker nur Glukose:



Der Rohrzucker bildet mit Kalk etc. Saccharate, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren bleibt er amorph (Bonbonzucker), geht aber allmählich wieder in die krystallisierte Form über (Trübung der Bonbons: Allotropie); bei stärkerem Erhitzen bildet er braunes Karamel (Zuckercouleur). Der Gehalt wässriger Lösungen an Rohrzucker lässt sich (ebenso wie der von Traubenzuckerlösungen) durch den Grad der Rechtsdrehung der Ebene des polarisierten Lichts bestimmen (Saccharimeter). — Der hauptsächlich in der tierischen Milch enthaltene Milchzucker wird nur durch bestimmte Pilzarten direkt vergohren, sonst erst nach der Spaltung, worauf dann je nach der Natur der niederen Organismen entweder Alkoholgährung (Milchwein, Kefir) oder häufiger Milchsäuregährung erfolgt (spontane Säuerung der Milch). — Malzzucker (Maltose) entsteht durch fermentativen Einfluss (Diastaseferment beim Keimen der Getreidekörner, Ver-

dauungsferment im Speichel und Bauchspeichel etc.) durch Spaltung des Stärkmehls; er verhält sich dem Traubenzucker sehr ähnlich. Malzzucker und Milchzucker wirken beim Erwärmen direkt reduzierend (z. B. auf Fehlingsche Kupferlösung), Rohrzucker erst nach der Inversion, die übrigens auch durch das Hefeferment schon stattfindet. Alle Zuckerarten (auch die Hexosen) werden aus ihren Lösungen durch Bleiessig + Ammoniak gefällt.

Manche zuckerähnliche Substanzen, wie das Inosit (Muskelzucker) und Quercit, scheinen aromatische (phenolartige) Abkömmlinge zu sein.

Die zur Gruppe der Cellulose oder des Stärkmehls (Amylum) gehörigen Substanzen sind von komplizierterer Zusammensetzung, in Wasser meist nicht löslich, aber quellbar (Kleister, Gummi). Ihre empirische Formel entspricht wahrscheinlich einem Vielfachen der Formel $C_6H_{10}O_5$, durch Fermentwirkung oder Kochen mit verdünnten Säuren werden sie unter Wasseraufnahme in Hexosen (resp. Maltose) und andere Zuckerarten (Pentosen) gespalten. Sie gehören zu den verbreitetsten Verbindungen im Pflanzenreiche, doch kommen einige auch im Tierreich vor. Zu nennen sind namentlich die Cellulose, die Stärkearten, Gummiarten, die Dextrine und das Glykogen (tierische Stärke). Die Cellulose bildet die Pflanzenzellmembran, sie wird durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure in die höchst explosive Schiessbaumwolle (Nitrocellulose oder Pyroxylin) verwandelt, die sich in Äther-Alkohol als Collodium auflöst. Die Stärkekörner der Pflanzen bestehen aus verschiedenen Substanzen (Schichten), die wahrscheinlich von Cellulose umhüllt sind. Beim Erwärmen mit Wasser werden die Hüllen gesprengt und es wird Kleister gebildet. Durch Jod wird Stärkmehl blauviolett, durch Brom gelb gefärbt, indem sich lockere Verbindungen bilden.¹⁾ Durch Kochen

¹⁾ Auch das durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cellulose (Papier) entstehende Amyloid (Pergamentpapier) färbt sich mit Jod blau, sowie ein als „amyloide Substanz“ bezeichneter

mit Säuren oder durch Fermentwirkung (Diastase, Verdauungsfermente) zerfällt die Stärke in Dextrin und Zuckerarten (Maltose, Glukose), welche der Alkoholgährung fähig sind (Bereitung alkoholischer Getränke aus stärkereichen Pflanzenprodukten). Die tierische Stärke (Glykogen) verhält sich in dieser Hinsicht ganz analog. Das Dextrin, aus der fermentativen Spaltung der Stärke hervorgegangen, findet sich daher auch im Malz und dem Biere. Die im Pflanzengummi und Pflanzenschleim enthaltenen Körper sind ebenfalls in diese Gruppe zu rechnen.

20. Ätherische Öle (Terpene und Kampfer), Harze und Balsame. — Die Gruppe der aus Pflanzenteilen oder -produkten gewonnenen ätherischen Öle ist keineswegs einheitlich, sondern besteht aus Gemengen sehr verschiedenartiger organischer Verbindungen, welche grösstenteils der aromatischen Reihe angehören. Einzelne, wie das Terpeninöl und andere, bestehen nur aus O-freien Verbindungen, Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus den sogenannten Terpenen, wie das Pinen $C_{10}H_{16}$, welche zahlreiche Isomerien zulassen. Es sind das ungesättigte ringförmige Kohlenwasserstoffe (cf. oben sub 1) von komplizierter Zusammensetzung. Andere enthalten zugleich O-haltige Verbindungen, namentlich Kampferarten (Camphane); diese sind Verbindungen vom Charakter der Alkohole oder Ketone, welche, wie der gewöhnliche Kampfer (Japankampfer $C_{10}H_{16}O$), den Terpenen nahe stehen, sich in diese überführen, resp. aus ihnen sich herstellen lassen.¹⁾ Andere ätherische Öle enthalten aromatische Säuren und Abkömmlinge derselben, Ester, Aldehyde, wie Benzaldehyd (Bittermandelöl), Zimmetsäurealdehyd (ätherisches Zimmt-

Stoff im Tierkörper, der bei gewissen Krankheiten in degenerierenden Organen (Leber, Niere etc.) aus Eiweiss entsteht.

¹⁾ Manche ungesättigte Alkohole, Aldehyde und Ketone der Fettreihe stehen übrigens den Kampferarten sehr nahe, wie z. B. das veilchenduftende Iron und Jonon.

öl) etc. Zu den Polyterpenen gehören auch Kautschuk (O-frei) und Guttapercha (O-haltig).

Die als ätherische Öle bezeichneten Gemenge sind im allgemeinen flüchtig, von starkem, in Verdünnung meist angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther etc., meist auch in fetten Ölen; sie brechen das Licht ziemlich stark und sind optisch aktiv. Die Kampferarten sind meist fest, krystallisiert, leicht flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, fetten Ölen etc.

Balsame sind Lösungen von Harzen in ätherischen Ölen, meist von dickflüssiger Konsistenz; Harze sind dickflüssig oder klebrig-fest, durch Wärme erweichbar, sie enthalten ebenfalls ätherische Öle, nach deren Entfernung eine klebrig-feste Masse, das eigentliche Harz (wie das Kolophonium aus dem Fichtenharz nach Entfernung des Terpentins) nachbleibt. Das Harz besteht hauptsächlich aus eigenartigen und komplizierten organischen Säuren (Harzsäuren), deren Konstitution vielfach noch unklar ist. Die freien Säuren sind meist in Wasser unlöslich, ihre Salze mit Alkalien (Harzseifen) löslich, die mit Erdalkalien oder schweren Metallen unlöslich. Ausserdem enthalten die Harze noch häufig Pflanzenschleim (Weichharze) und manche anderen Substanzen in wechselndem Gemenge.

21. Alkaloïde. — Die Alkaloïde sind organische Basen komplizierterer Zusammensetzung, also stets N-haltig, meist aus dem Pflanzenreiche stammend, aber auch als Produkte der Fäulnis von Eiweisskörpern sich bildend (Fäulnisalkaloïde, Ptomaine).

Eine N-freie organische Substanz kann nie ein Alkaloid sein.

Die chemische Konstitution ist bei der Mehrzahl der Alkaloïde noch unbekannt: zahlreiche Alkaloïde leiten sich von heterocyklischen Verbindungen ab, besonders vom Pyridin, Piperidin und Chinolin (cf. oben sub 18), andere aber, wie das Fliegenpilzgift Muscarin, von Ammoniumbasen der Fettreihe. Einige erleiden beim Kochen mit Säuren eine Spaltung in zwei oder drei ein-

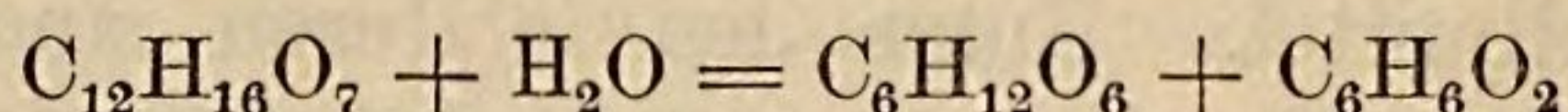
fachere Verbindungen, unter denen sich stets eine Base und eine Säure befindet: so zerfällt das Atropin in Tropin (ein Piperidinderivat) und in Tropasäure (eine Phenyl-oxypropionsäure), das Cocaïn in Ecgonin (eine Tropin-karbonsäure), Benzoësäure und Methylalkohol. Solche Alkaloïde lassen sich verhältnismässig leichter künstlich (synthetisch) herstellen.

Die freien Alkaloïde (Basen) sind meist in Wasser sehr schwer löslich, ihre Salze zum Teil leichter löslich, daher finden auch fast nur die letzteren arzneiliche Anwendung. Im allgemeinen sind die Alkaloïde durch charakteristische Wirkungen, besonders auf das Nervensystem, ausgezeichnet, meist starke Gifte, aber auch wichtige Heilmittel. Unter den letzteren sind besonders zu nennen: das Morphin (aus dem Opium), Chinin, Atropin, Cocaïn, Coffeïn, Pilocarpin, Physostigmin, Apomorphin, Strychnin etc. Zu den giftigsten und gefährlichsten gehören: Nikotin, Coniïn, Aconitin, Colchicin, Strychnin u. a. m.

Nur wenige Alkaloïde sind O-frei und dann leicht flüchtig (Nikotin, Coniïn etc.), alle übrigen O-haltig (also aus C, H, O und N bestehend) und wenig oder gar nicht flüchtig, meist krystallisiert, besonders ihre Salze und Doppelsalze. Die meisten enthalten im Moleküle nur ein Atom N, einige (wie Nikotin, Chinin, Strychnin etc.) dagegen zwei (Diamine). Sämtliche Alkaloïde bilden eigenartige unlösliche Verbindungen (Salze und Doppelsalze) mit gewissen Substanzen (Alkaloïdreagentien), durch welche sie zu erkennen und zu isolieren sind (z. B. Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Goldchlorid, Sublimat, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, Gerbsäure, Jod etc.). Die meisten Alkaloïde geben auch charakteristische Farbenreaktionen, die für die Erkennung kleiner Mengen derselben einen gewissen Wert besitzen.

22. Glukoside. — Mit diesem Namen bezeichnet man kompliziert zusammengesetzte Substanzen, welche grössten-

teils dem Pflanzenreich entstammen und meist N-frei sind; nur wenige enthalten N und sind zugleich von basischem Charakter, einzelne besitzen saure Eigenschaften. Sämtliche Glukoside sind dadurch charakterisiert, dass sie beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch die Einwirkung gewisser Fermente unter Wasseraufnahme derart zerspalt werden, dass sich neben einem oder mehreren anderen Spaltungsprodukten ein Zucker, besonders Traubenzucker (Glukose) abscheidet. Die Glukoside sind demnach esterartige Verbindungen des Zuckers. Die übrigen Spaltungsprodukte können total verschiedener Art sein. So giebt z. B. das Arbutin (in den Blättern der Bärentraube) Glukose und Hydrochinon:



Das N-haltige Glukosid Amygdalin (in den bitteren Mandeln etc.) liefert:

Glukose, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd),
das Kaliumsalz der Myronsäure (in den schwarzen Senfsamen) liefert:

Glukose, ätherisches Senföl und saures Kaliumsulfat
(die Myronsäure ist ein N- und S-haltiges Glukosid von sauren Eigenschaften). Einzelne Glukoside wirken als heftige Gifte und sind auch als Heilmittel wichtig, wie z. B. die wirksamen Bestandteile des roten Fingerhuts (Digitalis). Manche Pflanzenstoffe, teils wirksamer teils unwirksamer Natur (indifferente Bitterstoffe etc.) sind unbekannter Konstitution und können im chemischen System noch nirgends untergebracht werden, da sie kein chemisch hervorstechendes Merkmal besitzen; andere noch wenig erforschte Substanzen aus Pflanzen- oder Tierkörpern lassen sich wenigstens als Säuren oder Säurederivate erkennen, wie das Santonin (in den Zitwerblüten), das Kantharidin (in Käferarten), die Säuren der tierischen Galle u. a. m.

23. Farbstoffe. — Zahlreiche organische Farbstoffe,

wie die aromatischen (Anilinfarben, Alizarin, Indigo etc. etc.) sind ihrer Abstammung und Konstitution nach wohl bekannt und lassen sich künstlich herstellen; sie bilden ein technisch überaus wichtiges Gebiet der organischen Chemie. Andere organische Pigmente, welche im Pflanzenreich natürlich vorkommen, sind ihrer Konstitution nach unbekannt, z. B. das Chlorophyll (Blattgrün), der Lackmus- und Curcumafarbstoff, die Farbstoffe der Farbhölzer, vieler Blüten etc. Blaue und violette Farbstoffe werden durch freie Säuren gerötet, manche gelbe durch Alkalien gebräunt (Indikatoren). Auch die im Tierreich vorkommenden Farbstoffe, wie die Karminsäure der Koehenille, der N- und eisenhaltige rote Blutfarbstoff (Hämatin, mit Eiweiss zum Hämoglobin verbunden), der N-haltige, eisenfreie Gallenfarbstoff (Bilirubin, Biliverdin etc.), die Farbstoffe des Harns etc., sind chemisch noch nicht genauer erforscht.

24. Eiweisskörper und Albumoide. — Zu dieser Klasse von Substanzen gehören die allerkompliziertesten organischen N- und S- (bisweilen auch P- und Metall-) haltigen Verbindungen vom höchsten Molekulargewichte¹⁾, welches noch nicht sicher bestimmbar ist, aber wohl mindestens einige tausend (für H = 1) beträgt. Die Eiweisssubstanzen (Albuminate, von anderen auch Albuminoïdssubstanzen genannt) sind die wichtigsten Bestandteile aller organisierten Körper und bilden namentlich den Hauptbestandteil des Zellleibes (Protoplasmas), finden sich aber auch in tierischen Flüssigkeiten (Blut, Lymphe,

¹⁾ Wir verweisen hier nochmals auf den Begriff des Molekulargewichts (cf. die Einleitung) als die Summe der Atomgewichte sämtlicher im Molekül enthaltenen Atome. Man berechnet demnach das Molekulargewicht sehr leicht, wenn man genau weiss, wieviel Atome von jedem Elemente sich in dem Moleküle befinden. Die Zahl der Atome eines jeden Elementes wird mit dem Atomgewicht des letzteren multipliziert und die gewonnenen Produkte addiert; z. B. $C_{16}H_{10}N_2O_2 = 262$ (nämlich $16 \cdot 12 = 192 + 10 \cdot 1 = 202 + 2 \cdot 14 = 230 + 2 \cdot 16 = 262$).

Milch etc.). Ihre chemische Konstitution ist noch völlig unbekannt: sie bestehen aus C, H, O, N und S, können sich aber auch mit Phosphor- und Eisen-haltigen Molekülen vereinigen, ferner mit Metallen (Basen), Säuren, Halogenen etc. Man unterscheidet sehr zahlreiche Arten (die Nomenklatur derselben ist noch nicht durchweg einheitlich), die untereinander nahe verwandt und denen verschiedene Eigenschaften gemeinsam sind, nämlich: natürliche Albuminate und transformierte (degenerierte oder denaturierte) Albuminate, ferner Proteosen, Proteide und die an die Eiweisskörper sich anschliessenden Albumoide. Die ursprünglichen Verbindungen sind entweder natürliche Albuminate oder Proteide (Verbindungen der ersteren mit nicht eiweissartigen Molekülen) oder Albumoide; transformierte Eiweisskörper gehen aus den ursprünglichen durch den Einfluss von Wärme (Koagulation) oder von Fermenten (Verdauung etc.), Säuren, Alkalien, Metallsalzen etc. hervor.

Zu den natürlichen Albuminaten gehören die Albumine (im Ei, im Blut, in der Milch etc.) und die Globuline (im Ei, im Blut, in der Milch, im Muskel etc.), vielleicht auch das Casein der Milch, welches andere zu den Proteiden rechnen. Die Albumine und Globuline werden durch Hitze koaguliert (transformiert) und sind dann nicht wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften restituierbar, gefällt werden sie durch: Mineralsäuren (besonders Salpeter- und Metaphosphorsäure), einfache lösliche Salze schwerer Metalle, Ferrocyankalium + Essigsäure, gesättigte Lösungen von Ammoniumsulfat, Alkohol, Äther, Phenol, Tannin, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, Pikrinsäure (Eiweissreagentien). Durch längere Einwirkung von Alkohol etc. werden sie transformiert (koaguliert). Albumine lösen sich in reinem Wasser, werden durch Essigsäure, sowie durch Lösungen von Kochsalz oder Magnesiumsulfat nicht gefällt; Globuline lösen sich nicht in reinem Wasser, nur in verdünnten

Lösungen neutraler Salze der Alkalien und Erdalkalien, sowie in verdünnten Lösungen von Ätzalkalien. Sie werden sowohl durch Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser als auch durch konzentrierte Lösungen von Kochsalz oder Magnesiumsulfat gefällt, sowie durch verdünnte Essigsäure. Casein verhält sich den Globulinen ähnlich.

Zu beachten ist jedoch, dass alle diese Eigenschaften der natürlichen Albuminate nicht der freien, rein organischen Eiweisssubstanz zukommen, sondern nur der Form, in welcher sich eben die natürlichen Albuminate in den Organismen finden. Sie finden sich aber hier niemals im freien Zustande, sondern stets in fester Verbindung mit nicht geringen Mengen anorganischer Basen (besonders Kalk etc.), daher alkalisch reagierend. Befreit man sie nun möglichst von diesen „Aschebestandteilen“, so zeigt das „aschefrei“ gewordene Eiweiss wesentlich andere Eigenschaften. Ob es dabei immer transformiert wird, ist noch eine Frage. In diesem Zustand zeigt es eine grosse Neigung, sich mit kleinen Mengen Säuren zu vereinigen; diese Eiweissverbindung löst sich in Wasser leicht, wird aus der Lösung durch Erhitzen nicht koaguliert, auch nicht durch Alkohol etc. gefällt (wohl aber nach Zusatz von Neutralsalzen). Von der mit dem Eiweiss fest verbundenen Säuremenge kann man ersteres durch Osmose (Dialyse) befreien: das Eiweiss löst sich dann in Wasser nicht mehr, wohl aber in kleinen Mengen von Säuren (durch grössere wieder gefällt) und von Alkalien.

Aschefreies, durch Säuren gefälltes Eiweiss löst sich, auf den Dialysator gebracht, wieder auf, sobald der grösste Teil der Säure davongegangen ist; verliert es aber dann auch den Teil der Säure, der mit dem Eiweiss fest verbunden war, so wird es wieder unlöslich. Dieser Vorgang zeigt, in wie hohem Grade die Eigenschaften des Eiweisses durch gleichzeitig vorhandene andere Körper beeinflusst werden. Unter den Globulinen der Blutflüssigkeit befindet sich eines (Fibrinogen), welches unter dem Einfluss gewisser organischer und anorganischer Substanzen aus der

gelösten in die unlösliche (transformierte) Form, das sogenannte Fibrin (Faserstoff) übergeht, auf welchem Vorgang die Blutgerinnung beruht.

Noch komplizierter als die natürlichen Albuminate sind die natürlich vorkommenden Proteide beschaffen, Verbindungen der Albuminate mit nicht eiweissartigen Molekülen; man rechnet dahin das Hämoglobin, die tierischen Schleimstoffe (Mucine) und Bestandteile des Knorpelgewebes, sowie die Nukleoalbumine (Nukleohistone). Das Hämoglobin betrachtet man als eine Verbindung eines Eiweisskörpers mit einer eisenhaltigen metallorganischen Substanz (Hämatin), die Schleimstoffe als Verbindungen von Albuminaten mit Kohlehydraten, die Nukleoalbumine als Verbindungen der Eiweisskörper mit Nukleinen, phosphorreichen säureartigen Verbindungen, die den Kernen der Zellen entstammen.

Aus den natürlichen Albuminaten gewinnt man durch verschiedenartige Einwirkungen die transformierten, und zwar unterscheidet man drei Gruppen: die koagulierten Eiweisskörper, die Acid- und Alkalialbuminate und die Proteosen, welche letztere wieder in die Albumosen und in die Peptone zerfallen.

Koaguliert werden die Eiweisskörper durch Hitze, durch energische Einwirkung von Alkohol etc., sowie durch gewisse Fermentwirkungen (Fällung des Milchcaseins durch Labferment, Ausscheidung des Blutfaserstoffs); koagulierte Albuminate werden nur durch Vermittelung von Organismen (Lebensthätigkeit) wieder in ursprüngliche zurückverwandelt. — Acid- und Alkalialbuminate bilden sich durch energische Einwirkung stärkerer Säuren, resp. Basen auf die Eiweissstoffe; sie werden durch Hitze nicht koaguliert, durch Neutralisieren ihrer sauren, resp. alkalischen Lösungen gefällt. — Proteosen entstehen aus den verschiedenartigsten Eiweisskörpern durch Behandeln mit Säuren oder Basen in der Hitze, durch überhitzten Wasserdampf, sowie bei der Verdauung im tierischen Magen und Darm. Dabei bilden sich zuerst die wahren Proteosen (auch Albumosen

oder Propeptone genannt), von denen man wieder drei Gruppen (Hetero-, Proto- und Deuteroproteosen) unterscheidet. Sie werden aus ihren Lösungen in Wasser, resp. verdünnten Neutralsalzen durch Sättigung der Lösung mit Ammoniumsulfat gefällt. Die dabei nicht gefällten Peptone sind aus ihrer Lösung durch Sublimat, Tannin + Essigsäure und Phosphorwolfram- resp. Phosphormolybdänsäure (nach Ansäuern mit Schwefelsäure) fällbar.

Ihrem chemischen Verhalten nach stehen die Eiweisskörper den Aminosäuren (cf. dort) am nächsten, spielen die Rolle von Säuren und Basen, gehen auch mit Salzen Verbindungen ein. Vielleicht sind sie selbst als sehr komplizierte Aminosäuren zu betrachten. Die Eiweisskörper sind leicht zersetzbar, besonders durch Fermentwirkungen (Fäulnis): hierbei entstehen einfache Aminosäuren, wie Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc., dann aber auch organische Basen (Ptomaine), überhaupt Ammoniakderivate der verschiedensten Art, namentlich auch bei trockener Destillation (Tieröl). Bei der Oxydation entstehen aus dem N-freien Teil des Eiweissmoleküles auch Säuren, besonders Fettsäuren, und als letzte Endprodukte der Verbrennung natürlich CO_2 und H_2O . Bei langsamem Verwesen der Eiweisskörper werden auch sogenannte Humussubstanzen (Ackererde) gebildet.

Den eigentlichen Eiweisskörpern nahe stehen die sogenannten Albumoide, die in einzelnen Eigenschaften sich abweichend verhalten, zum Teil auch andere Zersetzungsprodukte liefern. Sie dienen meist als Stützsubstanzen zum Aufbau der Gewebe und Organe des Tierkörpers: dahin gehört die leimgebende Substanz (Gelatine) im Knochen- und Bindegewebe, das Elastin im elastischen Gewebe, der Hornstoff (Keratin) in der Oberhaut, den Haaren, Nägeln, Federn, Schuppen etc., das Fibroin im Badeschwamm, der Seidenleim u. a. Auch gewisse schwarze Pigmente (Melanine), die sich im Tierkörper finden, sind als Eiweissderivate zu betrachten.

Die pflanzlichen Eiweisskörper verhalten sich den tierischen (Albumin, Globulin, Casein) ähnlich; sie dienen dem Tier als N-haltige Nahrung, und aus ihnen bildet der lebende tierische Organismus alle für ihn nötigen Albuminate und Albumoide.

Sämtliche Eiweisskörper etc. entwickeln beim Verbrennen an der Luft den durchdringenden Geruch, der als Geruch verbrennender Haare oder Federn allgemein bekannt ist.



11

Harnack, Erich

Die Hauptthatsachen der Chemie Für das Bedürfnis d. Mediziners, sowie als
Leitfaden f. d. Unterricht zsgst

Hamburg, Leipzig 1897

Chem. 431

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11804293-1